



TITLE:

特殊モノマーの段階重合(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

大藤, 吉雄

CITATION:

大藤, 吉雄. 特殊モノマーの段階重合. 京都大学, 1967, 工学博士

ISSUE DATE:

1967-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k690>

RIGHT:

特殊モノマーの段階重合

大 藤 吉 雄

特殊モノマーの段階重合

1 9 6 7

大 藤 吉 雄

特殊モノマーの段階重合

目 次

緒 言	1
オ 1 章 アクリル酸テトラヒドロフルフリルのラジカル 重合	10
1. 緒 言	10
2. 実 験	10
3. 結果と考察	12
4. 結 論	21
オ 2 章 メタクリル酸テトラヒドロフルフリルのラジカ ル重合	23
1. 緒 言	23
2. 実 験	23
3. 結果と考察	24
4. 結 論	33
オ 3 章 アクリル酸-およびメタクリル酸-テトラヒド ロフルフリルと、この環状エーテルとのカチ オン開環共重合	35
1. 緒 言	35
2. 実 験	36
3. 結果と考察	37
4. 結 論	51
オ 4 章 ユークロルメチル-3-アリルオキシメチルーオ キセタンのラジカル重合	53
1. 緒 言	53
2. 実 験	53

3.	結果と考察	55
4.	結 論	63
オ 5 章	3-クロルメチル-3- アリルオキシメチル- オキセタンとニ, 三 のビニルモノマーとのラ ジカル共重合	65
1.	結 言	65
2.	実 験	65
3.	結果と考察	67
4.	結 論	77
オ 6 章	3-クロルメチル-3- アリルオキシメチル- オキセタンのカチオン開環重合	79
1.	結 言	79
2.	実 験	79
3.	結果と考察	82
4.	結 論	89
オ 7 章	アリルグリシジルエーテルのラジカル重合	91
1.	結 言	91
2.	実 験	91
3.	結果と考察	93
4.	結 論	105
オ 8 章	アリルグリシジルエーテルのカチオン開環 重合	107
1.	結 言	107
2.	実 験	107
3.	結果と考察	109
4.	結 論	115
オ 9 章	メタクリル酸グリシジルのラジカル重合お よびカチオン開環重合	116
1.	結 言	116
2.	実 験	117

3. 結果と考察	118
4. 結 論	127
総 括 そ の 他	130

3	結果と考察	55
4	結 論	63
オ 5 章	3-クロルメチル-3- アリルオキシメチル- オキセタンとニ、三 のビニルモノマーとのラ ジカル共重合	65
1	緒 言	65
2	実 験	65
3	結果と考察	67
4	結 論	77
オ 6 章	3-クロルメチル-3- アリルオキシメチル- オキセタンのカチオン開環重合	79
1	緒 言	79
2	実 験	79
3	結果と考察	82
4	結 論	89
オ 7 章	アリルグリシジルエーテルのラジカル重合	91
1	緒 言	91
2	実 験	91
3	結果と考察	93
4	結 論	105
オ 8 章	アリルグリシジルエーテルのカチオン開環 重合	107
1	緒 言	107
2	実 験	107
3	結果と考察	109
4	結 論	115
オ 9 章	メタクリル酸グリシジルのラジカル重合お よびカチオン開環重合	116
1	緒 言	116
2	実 験	117

3. 結果と考察	118
4. 結 論	127
総 括 そ の 他	130

結 言

「段階重合」とは “Two-stage polymerization¹⁾²⁾³⁾” あるいは “Zweistufen-polymerisation⁴⁾” の訳語である。これらの語は正確には「２段階重合」と訳されるが、２段階に限らず、一般に多段階の意味を含めるため「段階重合」と呼ぶことにする。

G. B. Butler¹⁾らはオ１段の重合により可溶性で熱可塑性のプレポリマーを作り、このプレポリマーをオ２段の重合により不溶性で非熱可塑性の網状ポリマー(硬化ポリマー)に変えることの出来るような場合を段階重合と称し、工業的にすでに実用されている重要な例として、石炭酸樹脂、尿素樹脂、アルキド樹脂などの熱硬化性樹脂を挙げている。類似の例として、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン、熱硬化アクリル樹脂などを挙げる事ができよう。

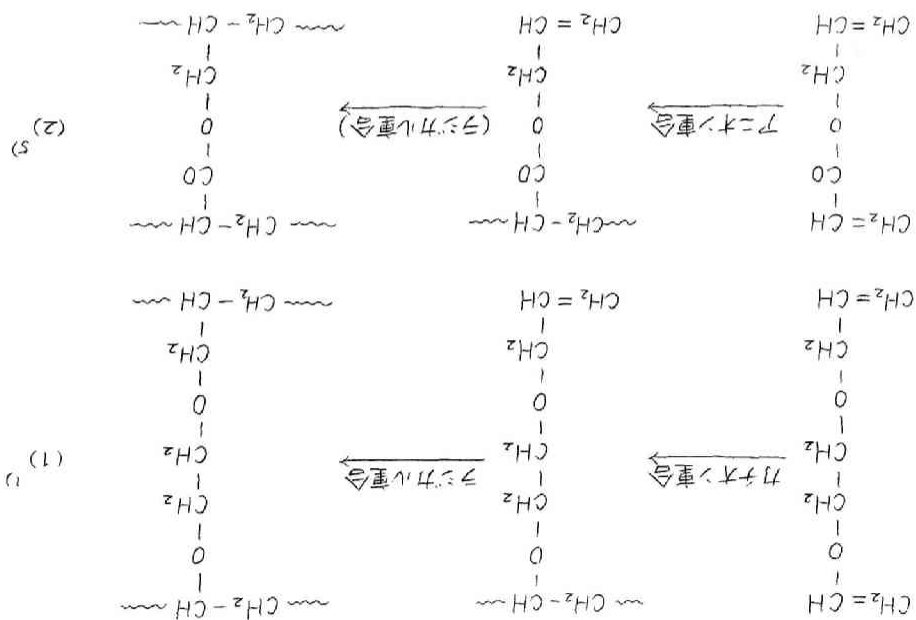
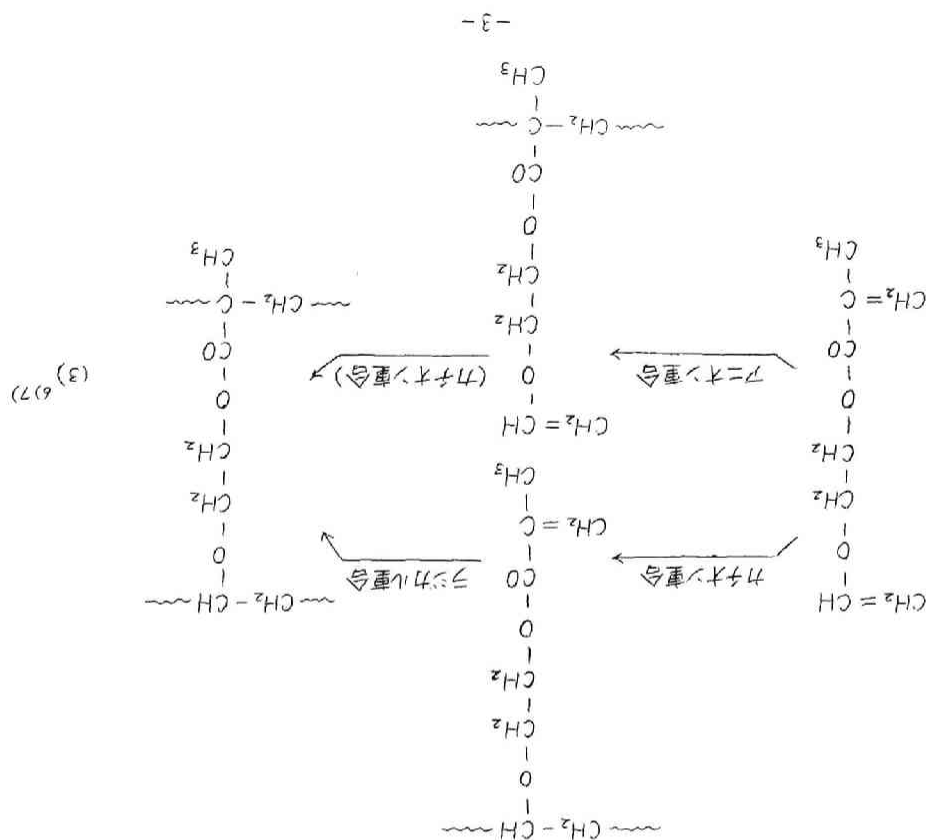
これらの諸例のうち ポリウレタンのあるものおよび熱硬化アクリル樹脂ではオ１段の重合として連鎖重合(chain polymerization)が利用されており、またアルキド樹脂のあるもの、不飽和ポリエステル樹脂およびエポキシ樹脂ではオ２段の重合として連鎖重合が利用されているが、その他ではすべて逐次重合(stepwise polymerization)が利用されている。このように段階重合には従来は逐次重合が多く利用され、オ１段の重合にもオ２段の重合にも連鎖重合を利用した段階重合は現在のところまだ大規模に実用化されておらず、またそれに関する研究も少ない。

連鎖重合反応による段階重合は、従来の逐次重合を利用した段階重合と同様に学術的にも工業的にも興味深いものであるから、そのような段階重合の可能性をもつモノマーについて検討を加えた。

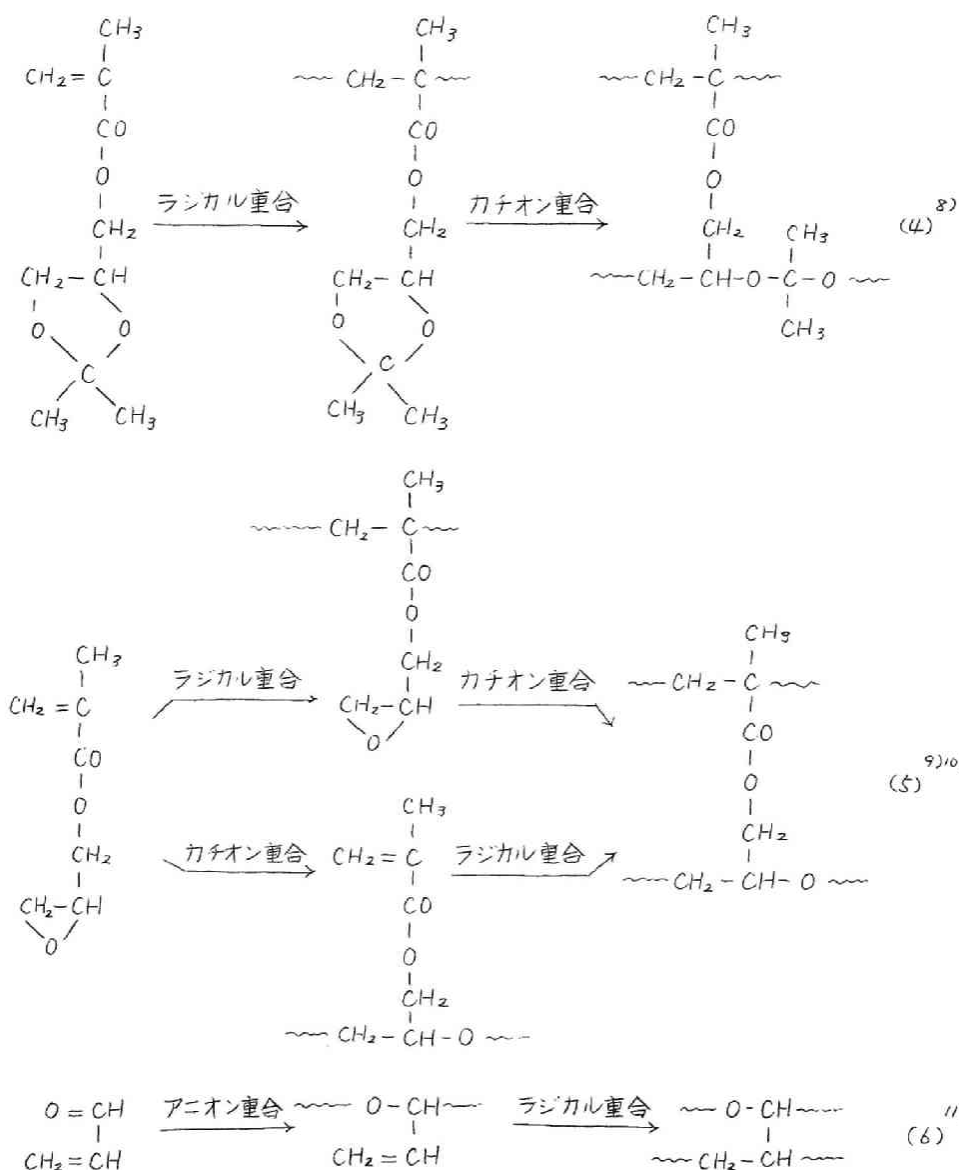
連鎖重合はジニル重合と開環重合とに大別できる。ジニル重合はジニル化合物を典型とする不飽和化合物の重合であり、活性中間体

がラジカル、アニオン、あるいはカチオンであるかによってラジカル重合、アニオン重合およびカチオン重合に大別できる。ラジカル重合、アニオン重合およびカチオン重合のいずれが生じるかは、使用する触媒の種類によって決定されるが、どの重合が容易であるかはモノマーの構造によって支配され、一般に *electron rich* な二重結合をもつモノマーはカチオン重合は容易であるがアニオン重合は困難であり、*electron deficient* な二重結合をもつモノマーはアニオン重合は容易であるがカチオン重合は困難である。ラジカル重合の可能なビニル基と、ラジカル重合は不可能であるがアニオン重合またはカチオン重合の可能なビニル基とをもつジビニルモノマーはラジカル重合でアニオン重合またはカチオン重合の可能なビニル基を残存するプレポリマーをつくることができ、このプレポリマーはアニオン重合またはカチオン重合で不溶性の網状ポリマーに変えられるから段階重合可能なモノマーである。同様にしてアニオン重合の可能なビニル基と、アニオン重合は不可能であるがカチオン重合またはラジカル重合の可能なビニル基とをもつジビニルモノマー、およびカチオン重合の可能なビニル基とカチオン重合は不可能であるがアニオン重合またはラジカル重合の可能なビニル基とをもつジビニルモノマーは段階重合の可能なモノマーである。このようなジビニル化合物の段階重合に関する実験は若干は行なわれておりたとえば下記の(1)~(3)式に示すアリルオキシエチルビニルエーテル、アクリル酸アリル、およびメタクリル酸β-ビニルオキシエチルなどの段階重合の報告がある。

環状エーテル アルデヒド、ラクトンおよびラクタムはイオン重合でポリエーテル、ポリエステルおよびポリアミドに開環重合する。ラジカル重合の可能なビニル基と開環重合の可能な環状構造をもつ化合物は、ラジカル重合でプレポリマーを作り、このプレポリマーの開環重合で不溶性の網状ポリマーに変えることができる。また開環重合の可能な環状構造と開環重合の条件では重合しないビニル基とをもつ化合物は開環重合でプレポリマーをつ

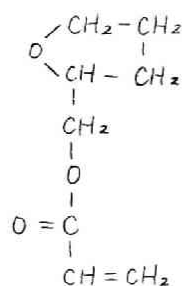


くり、このプレポリマーの残存ビニル基を重合させると、不溶性の網状ポリマーに変えられるから これらの化合物は段階重合の可能なモノマーである。このような様式の段階重合は下記の(4)～(6)式に示す 2,2-ジメチル-4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキソランのメタクリル酸エステル、メタクリル酸グリシジルおよびアクロレインの重合などが報告されているにすぎない。

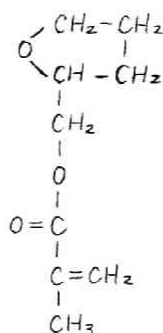


エーテル環などの環状構造とビニル基とは重合様式が異なり重合性にも大きな差異があると考えられるから 環状構造とビニル基を併有する化合物はジビニル化合物に比較して段階重合が容易であると期待される。またこのような化合物は段階重合によってポリビニル鎖とポリエーテル鎖のような性質の異なる2種のポリマー鎖をもつポリマーとなるから、生成ポリマーの物性などにも興味もたれる。

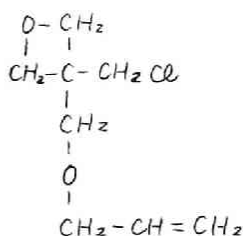
以上のような理由から下記の5種の化合物を選び それらの段階重合について研究を行なった。



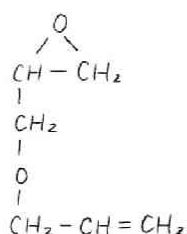
(a)



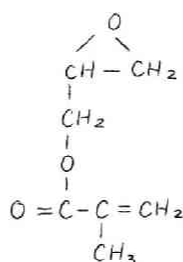
(b)



(c)



(d)



(e)

(a)および(b)は5員エーテル環のテトラヒドロフラン環と、ビニル基としてアクリル酸基またはメタクリル酸基をもつアクリル酸テトラヒドロフルフリル(TAと略記する)およびメタクリル酸テトラヒドロフルフリル(TMA)である。

(c)は4員エーテル環のオキサシクロブタン環(オキセタン環)とア

リル基をもつ 3-クロルメチル-3-アリルオキシメチル-オキセタン (CAO)である。

(d)は3員エーテル環のエポキシ環とアリル基をもつアリルグリシジルエーテル (AGE)である。

(e)はエポキシ環とメタクリル酸基をもつメタクリル酸グリシジル (GMA)である。

アクリル酸基およびメタクリル酸基の炭素二重結合はラジカル重合およびアニオン重合が可能であり、⁽²⁾カチオン重合は困難である。⁽³⁾アリル二重結合はラジカル重合が可能である。⁽⁴⁾テトラヒドロフラン環およびオキセタン環はカチオン触媒によって閉環重合する。⁽⁵⁾⁽⁶⁾エポキシ環はカチオン触媒またはアニオン触媒により閉環重合する。⁽⁷⁾⁽⁸⁾なお、最近、高温ではラジカル開始剤によってもエポキシ基が重合することが報告された。⁽⁹⁾

本研究では (a)~(e)の5種のモノマーについて、¹⁾オ1段でラジカル開始剤を用いてビニル重合を行ない、続いてオ2段目でカチオン触媒によって閉環重合を行なう場合、およびオ1段目でカチオン触媒によって閉環重合を行ない、オ2段でビニル基をラジカル重合させる場合の2種の経路について実験を行なった。

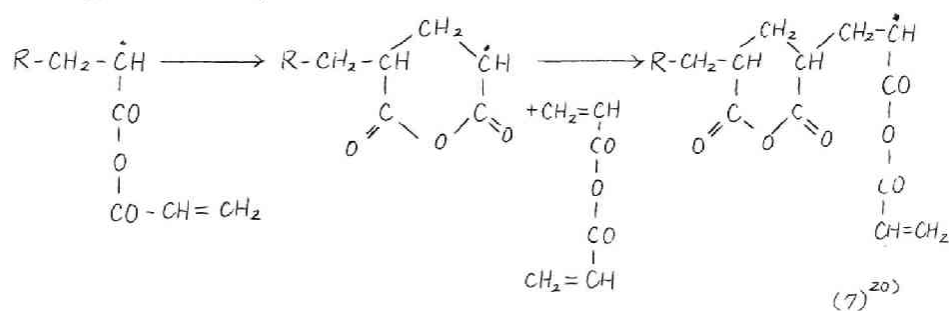
先に挙げた (1)~(6)式などの現在までに報告された連鎖重合反応による段階重合の研究では定量的な実験は少なく、このような分野での定量的な研究法は未だ確立されていない。特にオ2段目の重合については定量的な実験は全く行なわれていない。そこで本研究では上記の5種のモノマーのうち可能なものについては、特に下記の2点について検討を試みた。

(i)オ1段の重合に際して、エーテル環またはビニル基のうち一方だけが選択的に重合して、他方は重合に全く関与しないか否か。

(ii)オ1段の重合で生成したポリマーの側鎖のエーテル環またはビニル基は、モノマー中のそれらと比較して重合性が異なるか否か。

またオ1段の重合に際して、エーテル環またはビニル基のうち

の一方だけの選択的な重合が起らず、両方共が同時に重合する場合には、オ1段の重合でポリマー鎖の間に橋かけ結合が生じて不溶性ポリマーが生成する場合と、たとえば(7)式に示すような2個の同種のビニル基をもつジビニル化合物の重合で見られる分子内-分子間生長による環化重合が生じる場合とが考えられる。このような環化重合の可能性についても検討を加えた。



オ1章およびオ2章ではTAモノマーおよびTMAモノマーのラジカル重合について、主として熱力学的な検討を加えた。また生成したラジカル重合物のオ2段目のカチオン重合の可能性についても簡単に検討した。オ3章ではTAおよびTMAモノマーとエピクロルヒドリンおよびテトラヒドロフランとのカチオン開環共重合、および生成したコポリマーのラジカル開始剤によるオ2段目の重合について検討した。オ4章ではCAOモノマーのラジカル重合について主として熱力学的な検討を加え、得られたポリマーのオ2段目のカチオン重合についても簡単に検討した。オ5章ではCAOモノマーと酢酸ビニル、スチレンおよび無水マレイン酸とのラジカル共重合について検討した。オ6章ではCAOモノマーのカチオン触媒による開環重合およびテトラヒドロフランとの開環共重合、さらにまた開環重合物のオ2段目のラジカル重合について検討した。オ7章ではAGEモノマーの単独ラジカル重合および酢酸ビニルとのラジカル共重合、さらにラジカル重合物の側鎖のエポキシ環のカチオン開環重合反応について比較的詳細に検討を加えた。オ8章ではAGEモノマーのカチオン触媒による

単独開環重合、および 3,3-ビス(クロルメチル)オキセタンとの開環共重合、さらに開環重合物のオ2段目のラジカル重合について検討した。オ9章ではGMAモノマーのラジカル重合およびカチオン開環重合について検討を行ない、さらにそれらのポリマーのオ2段目の重合についても簡単に検討した。

以上の結果を「特殊モノマーの段階重合」という題目のもとにまとめて本論文で報告する。

文 献

- 1) G. B. Butler, F. L. Ingley: J. Am. Chem. Soc., 73, 1512 (1951)
- 2) G. B. Butler, J. L. Nash, Jr.: J. Am. Chem. Soc., 73, 2538 (1951)
- 3) G. B. Butler: J. Am. Chem. Soc., 77, 482 (1955)
- 4) Houben-Weyl: "Methoden der org. Chemie" Band 14, Teil 1, p.1078, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1961)
- 5) M. Doati, M. Farina: Makromol. Chem., 60, 233 (1963) ほか
- 6) H. C. Haas, M. S. Simon: J. Polymer Sci., 17, 421 (1955)
- 7) J. Lal, E. F. Devlin, G. S. Trick: J. Polymer Sci., 44, 523 (1960) ほか
- 8) V. W. Fegley, S. P. Rowland: U. S. P. 2,680,735 (1953); Chem. Abst., 49, 1367 h (1955)
- 9) I. A. Arbutzova, V. N. Efremova: Vysokomol. Soed., 2, 1586 (1960) ほか
- 10) 大津隆行, 後藤国夫, 井本稔: 高化, 21, 198 (1964) ほか
- 11) R. C. Schulz, W. Possmann: Makromol. Chem., 72, 198 (1964)

- 12) J. K. Stille "Introduction to Polymer Chemistry",
69 (1962) John Wiley and Sons, N.Y. ほか
- 13) 原村敏延, 岡村誠三 高化, 17, 635 (1960)
- 14) P. D. Bartlett R. Altschul : J. Am. Chem. Soc., 67, 812
(1945) ほか
- 15) H. Meerwein . Angew. Chem., 72 927 (1960)
- 16) A. C. Farthing : J. Chem. Soc., 3648 (1955)
- 17) D. J. Worsfold, A. M. Eastham : J. Am. Chem. Soc., 79, 897
(1957)
- 18) S. Perry, H. Hibbert : J. Am. Chem. Soc., 62, 2599 (1940)
- 19) A. Oku, M. Ikano, R. Oda : Bull Chem. Soc. Japan,
37, 570 (1964)
- 20) J. Mercier, G. Smets : J. Polymer Sci., A1, 1491 (1963)

第1章 アクリル酸テトラヒドロフル フリルのラジカル重合

1. 緒 言

アクリル酸テトラヒドロフルフリル (TA) はラジカル重合またはアニオン重合可能なアクリル酸基と カチオン触媒による開環重合可能なエポキシ環をもち、段階重合可能なモノマーであると考えられる。

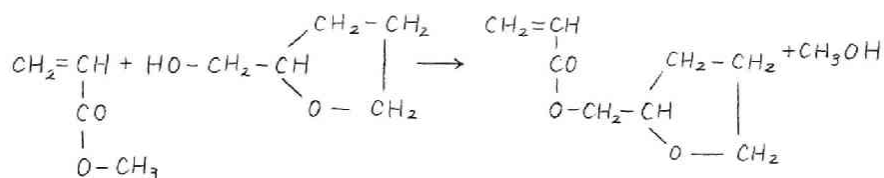
TA の重合についての報告は全く見当たらないので 基礎的な重合実験からはじめた。

この章では TA のラジカル重合およびラジカル重合物のオ2段目のカチオン重合について報告する。ラジカル重合については熱力学的な検討をも加える。

2. 実 験

2.1 試 料

TA モノマーはテトラヒドロフルフリルアルコールとアクリル酸メチルとのエステル交換反応により合成した。¹⁾



すなわち テトラヒドロフルフリルアルコール 1~2 mal, アクリル酸メチル 3~5 mal および p-トルエンスルホン酸 3~5g を窒素気流中で沸騰に加熱し メタノールとアクリル酸メチルの共沸混合物 (沸騰 62~63°C) を徐々に蒸留除去し エステル交換反応が完結す

れば(4~6時間を要す)蒸留によって粗TAを60~80%の収率で得た。この粗TAを窒素気流中で精留をくり返し沸騰87°C/9 mmHgの留分を実験に使用した。この留分の屈折率は1.458で文献値¹⁾によく一致し、ケン化価も理論値に一致する。TAの合成および精留中の重合禁止剤としてはヒドロキノンあるいは塩化オー銅を使用した。ヒドロキノンを使用したTAは塩化オー銅のみを使用したTAよりも誘導期が長く重合速度も小であった。ヒドロキノンは蒸留によって完全には除去できないものと考え重合禁止剤としては塩化オー銅のみを使用した。TAの融点は-17.3°Cであるからドライアイス・メタノールで深冷して結晶させ窒素気中に貯蔵した。

重合溶媒として使用したベンゼンおよび四塩化炭素は市販品を窒素気流下で蒸留して精製した。重合開始剤の過酸化ベンゾイル(BPO)および α,α' -アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)は常法により再結晶法で精製した。

2.2 TAのラジカル重合

TAおよびBPOあるいはAIBNのベンゼン溶液を、常法で洗浄した重合管中に一定量入れ、ドライアイス・メタノールで深冷して窒素置換後脱気・熔封して、40°Cで重合させた。一定時間後にドライアイス・メタノールで深冷して重合を停止して、ベンゼン・石油ベンジンで再沈殿をくり返し、40°Cで減圧乾燥した。このポリマーのベンゼン溶液の粘度を30°Cで測定して極限粘度数 $[\eta]$ を求め、ポリアクリル酸メチルの粘度分子量式²⁾を借用して粘度平均重合度 \bar{P}_v を推定した。

2.3 ラジカル重合物の開環重合

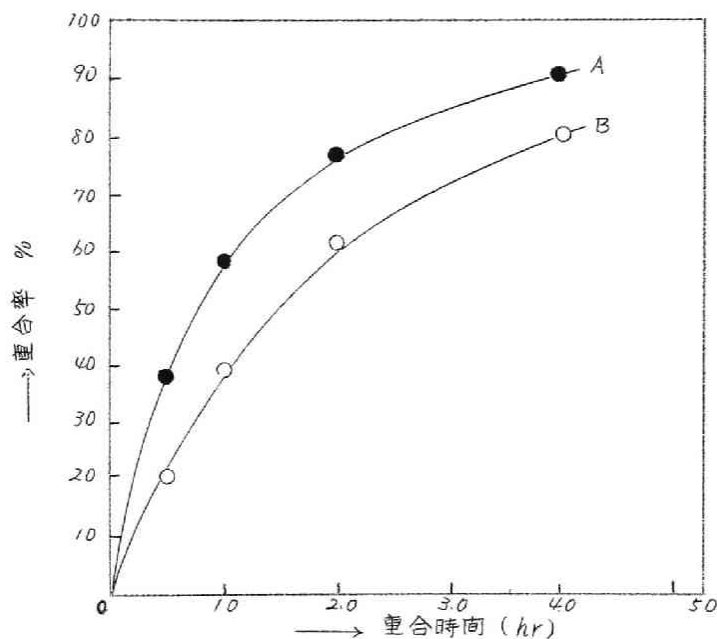
TAのラジカル重合物をベンゼンに溶解し、エピクロルヒドリン(ECH)および三フッ化ホウ素エーテラート($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$)を添加した。ポリマーは直ちに膨潤体となって沈殿してくるが、

室温で24時間反応を続けた後、石油ベンジンで脱膨潤させ、続いてジメチルホルムアミド (DMF) で膨潤させて洗浄した。最後に石油ベンジンで脱膨潤した後、約 40°C で減圧乾燥した。反応後のポリマーをベンゼンおよび DMF 中に24時間浸漬し、膨潤度 (乾燥ポリマー重量に対する、膨潤体に含まれる膨潤剤の重量の百分率) を測定した。

3. 結果と考察

3.1 TA のラジカル重合

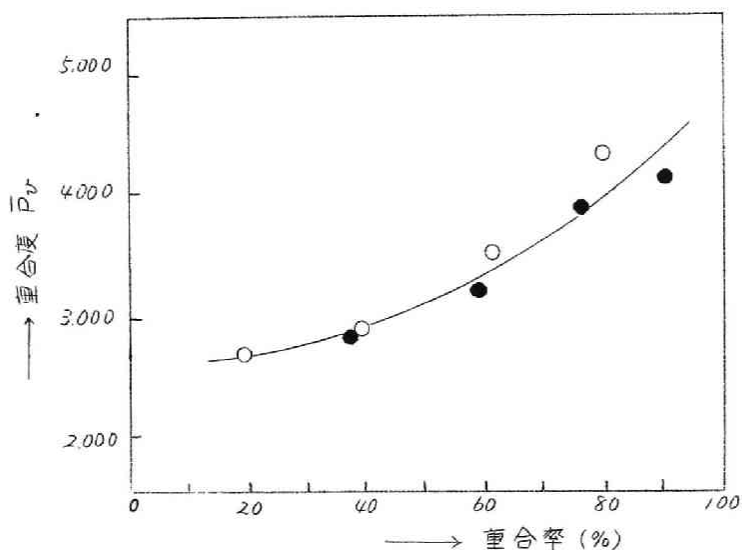
BPO および AIBN を開始剤とする TA のベンゼン溶液重合 (モノマー初濃度 3.20 mol/l) の結果をオ1図およびオ2図に示す。これらの図より、40°C でも TA に対して 1 wt % 程度の開始剤を使用すれば 4~5 時間でほぼ完全に重合すること、およ



オ1図 重合時間と重合率の関係

(ベンゼン溶液系, 40°C) $[M]_0 = 3.20 \text{ mol/l}$

開始剤 { A (●) $[AIBN]_0 = 30.4 \text{ mmol/l}$
 B (○) $[BPO]_0 = 19.4 \text{ mmol/l}$

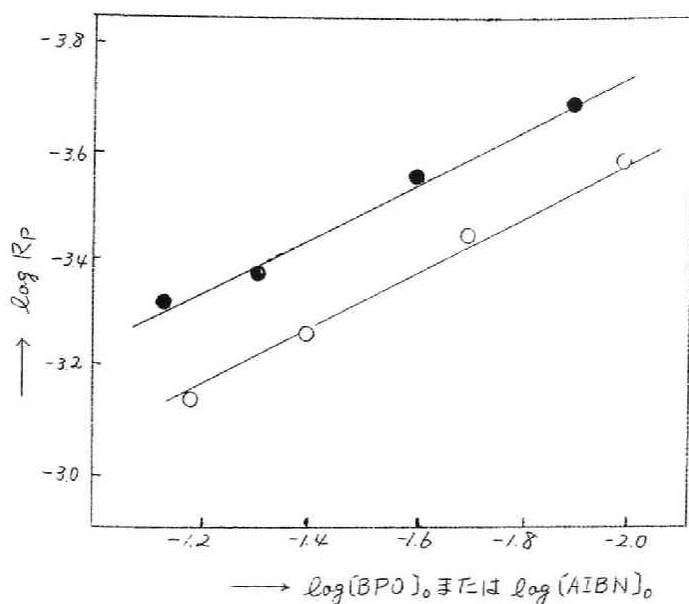


オ2図 重合率と重合度の関係
(ベンゼン溶液系, 40°C)
 $[M]_0 = 3.20 \text{ mol/l}$

開始剤 { ● $[AIBN]_0 = 30.4 \text{ mmol/l}$
○ $[BPO]_0 = 19.4 \text{ mmol/l}$

オ1表 TAのラジカル重合の初速度 (R_p)と開始剤初濃度の関係
(ベンゼン溶液系 40°C)

モノマー初濃度		NO	31	32	33	34
$[M]_0 = 3.20 \text{ mol/l}$	$[BPO]_0 (\text{mol/l}) \times 10^2$		1.00	1.74	3.88	6.47
	$\log [BPO]_0$		-2.000	-1.712	-1.411	-1.189
	$R_p (\text{mol/l/sec}) \times 10^4$		2.63	3.65	5.55	7.21
	$\log R_p$		3.580	-3.438	-3.256	-3.142
モノマー初濃度		NO	41	42	43	44
$[M]_0 = 2.00 \text{ mol/l}$	$[AIBN]_0 (\text{mol/l}) \times 10^2$		1.22	2.44	4.88	7.30
	$\log [AIBN]_0$		-1.914	-1.613	-1.314	-1.137
	$R_p (\text{mol/l/sec}) \times 10^4$		2.07	2.79	4.30	4.63
	$\log R_p$		-3.684	-3.554	-3.367	-3.334



オ3図 重合初速度 (R_p) と開始剤初濃度の関係
(ベンゼン溶液系, 40°C)

● $[M]_0 = 2.00 \text{ mol/l}$, 開始剤 AIBN
○ $[M]_0 = 3.20 \text{ mol/l}$, 開始剤 BPO

び重合度は重合率とともに増大することがわかる。

TA 初濃度 $[M]_0$ を一定とし、開始剤初濃度 $[BPO]_0$ または $[AIBN]_0$ を種々に変更して 40°C でベンゼン溶液で重合を行ない、重合初速度 R_p を測定した結果をオ1表に示した。

$\log R_p$ と $\log [BPO]_0$ または $\log [AIBN]_0$ とをグラフにすると オ3図のように直線関係があり、この直線の傾斜は 0.5 であるから 重合速度は次式で示される。

$$R_p = 2.468 \times 10^{-3} [BPO]_0^{0.5}, [M]_0 = 3.20 \text{ mol/l} \quad (1)$$

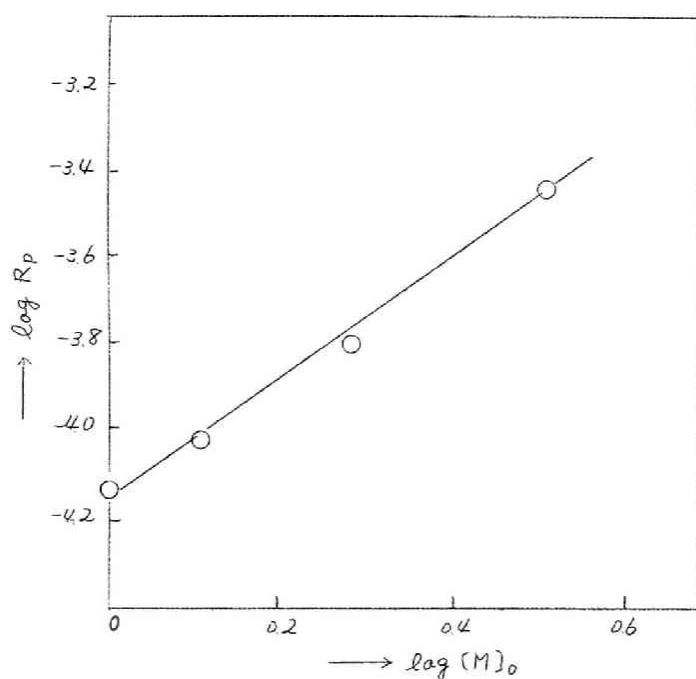
$$R_p = 1.829 \times 10^{-3} [AIBN]_0^{0.5}, [M]_0 = 2.00 \text{ mol/l} \quad (2)$$

開始剤初濃度を一定とし、TA 初濃度を種々に変更してベンゼン溶液重合を 40°C で行ない、重合初速度を測定した。結果をオ2表に示す。

$\log R_p$ と $\log [M]_0$ をグラフにするとオ4図のように直線関係

オ2表 TA のラジカル重合の初速度 (R_p) とモノマー
初濃度 ($[M]_0$) の関係
(ベンゼン溶液系, 40°C)

	No.	51	52	53	54
$(\text{BPO})_0 = 1.94 \times 10^{-2}$ (mol/l)	$[M]_0$ (mol/l)	1.05	1.28	1.92	3.20
	$\log [M]_0$	0.021	0.107	0.283	0.505
	R_p (mol/l/sec) $\times 10^4$	0.737	0.945	1.62	3.65
	$\log R_p$	-4.133	-4.025	-3.791	-3.438



オ4図 重合初速度 (R_p) とモノマー 初濃度の関係
(ベンゼン溶液系, 40°C)
 $(\text{BPO})_0 = 1.94 \text{ mmol/l}$

があり、この直線の傾斜は 1.5 であり、重合速度は次式であら
わされる。

$$R_p = 0.646 \times 10^{-4} [M]^{1.5} \quad (3)$$

$$[BPO]_0 = 1.94 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

したがって重合速度はモノマー濃度 $[M]$ の 1.5 乗および開始剤濃度 $[I]$ の 0.5 乗に比例することになる。

$$R_p = k [I]^{0.5} [M]^{1.5} \quad (4)$$

BPO 開始剤のとき (1) 式より k を求めれば 432×10^{-4} であり、(3) 式より k を求めれば 463×10^{-4} であって、両者は比較的によく一致し、その平均値は 447×10^{-4} である。

$$R_p = 447 \times 10^{-4} [BPO]^{0.5} [M]^{1.5} \quad (5)$$

AIBN 開始剤のとき、(2) 式より k を求めれば 6.47×10^{-4} である。

$$R_p = 6.47 \times 10^{-4} [AIBN]^{0.5} [M]^{1.5} \quad (6)$$

メタクリル酸メチル (MMA) の R_p に関する 50°C ³⁾ 60°C ⁴⁾ および 70°C ³⁾ の実験結果から 40°C の R_p を外挿して求めると (7) 式が得られる。

$$R_p = 5.00 \times 10^{-5} [AIBN]^{0.5} [M] \quad (7)$$

モノマー濃度および AIBN 濃度が同一のとき、TA の R_p と MMA の R_p との比は (8) 式で与えられるからモノマー濃度が 3.20 mol/l のときの TA の R_p は MMA の R_p の 23 倍も大であり、TA は非常に容易にラジカル重合することがわかる。

$$R_p(\text{TA}) / R_p(\text{MMA}) = 12.94 \times [M]^{0.5} \quad (8)$$

種々のモノマー初濃度および開始剤初濃度での重合によって得られた初期重合物の $[\eta]$ および \bar{P}_v の値を表 3 に示す。

モノマー濃度を一定にして開始剤初濃度を変更しても、また開

オ3表 TA初濃度およびBPO初濃度と初期重合物の \bar{P}_v の関係

(ベンゼン溶媒系, 40°C)

	NO	61	62	63	64	平均
$(M)_0 = 3.20 \text{ mol/l}$	$[BPO]_0 (\text{mol/l}) \times 10^2$	0.97	1.94	3.88	5.82	—
	$[\eta] (\text{dl/g})$	0.639	0.647	0.650	0.632	0.642
	$\bar{P}_v \times 10^{-3}$	2.46	2.51	2.51	2.41	2.46

	NO	71	72	73	平均
$[BPO]_0 = 1.94 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$	$(M)_0 (\text{mol/l})$	1.92	2.56	3.84	—
	$[\eta] (\text{dl/g})$	0.653	0.612	0.626	0.630
	$\bar{P}_v \times 10^{-3}$	2.51	2.35	2.39	2.40

始剤濃度を一定にしてモノマー濃度を変更しても 初期重合物の粘度平均分子量に傾向的な変化は認めがたく、ほぼ一定である。

ビニル重合理論によれば \bar{P}_v は(9)式で与えられる。

$$\frac{1}{\bar{P}_v} = \varepsilon \cdot A \cdot \frac{[I]^{0.5}}{[M]} + \frac{\varepsilon \cdot k_{fm}}{k_p} + \frac{\varepsilon \cdot k_{fs}}{k_p} \frac{[S]}{[M]} + \frac{\varepsilon \cdot k_{fi}}{k_p} \frac{[I]}{[M]} \quad (9)$$

ただし $[S]$ は溶剤濃度, $\varepsilon = \bar{P}_n / \bar{P}_v$, $A = \chi \delta \cdot (f \cdot k_d)^{0.5}$, $\delta = k_t^{0.5} / k_p$, $\chi = (1 + \sigma)/2$. f は開始剤効率, k_d は開始剤の分解速度定数, σk_t は不均化停止反応速度定数, $(1 - \sigma) k_t$ は再結合停止反応速度定数 k_p は生長反応速度定数 k_{fm} はモノマー連鎖移動速度定数 k_{fs} は溶剤連鎖移動速度定数 k_{fi} は触媒連鎖移動速度定数である。 \bar{P}_v がモノマー濃度や触媒濃度に無関係にほぼ一定であることは、(9)式の右辺オ2項に比しその他の項の和が無視できるほど小であることを意味し $1/\bar{P}_v \div \varepsilon \cdot k_{fm}/k_p$ である。したがって $\varepsilon \cdot k_{fm}/k_p \div 4 \times 10^{-4}$ である。

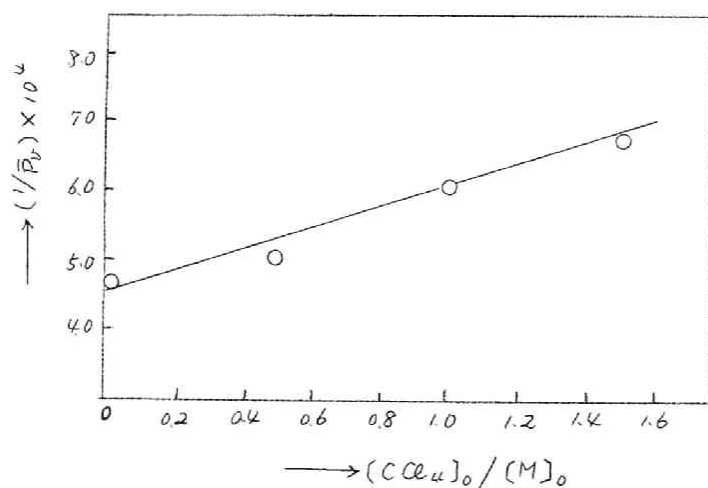
四塩化炭素との連鎖移動定数を求める目的で、四塩化炭素濃度

と受えてベンゼン溶液重合を 40°C で行ない 初期重合物の \bar{P}_v を求めた結果をオ4表に示す。 $(\text{CCl}_4)_0/(\text{M})_0$ を横軸に $1/\bar{P}_v$ を縦軸にしてグラフにするとオ5図のようになる。

オ4表 四塩化炭素初濃度と初期重合物の \bar{P}_v の関係

{ ベンゼン溶液系, 40°C
 $(\text{M})_0 = 2.07 \text{ mol/l}$, $(\text{AIBN})_0 = 2.44 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ }

NO	81	82	83	84
$(\text{CCl}_4)_0 (\text{mol})/(\text{M})_0 (\text{mol})$	0.099	0.495	0.994	1.493
$(\eta) (\text{dl/g})$	0.579	0.539	0.475	0.422
$\bar{P}_v \times 10^{-3}$	2.13	1.98	1.66	1.50
$(1/\bar{P}_v) \times 10^4$	4.70	5.05	6.03	6.66



オ5図 重合度と四塩化炭素濃度の関係

(ベンゼン溶液系, 40°C)

$(\text{M})_0 = 2.07 \text{ mol/l}$, $(\text{AIBN})_0 = 2.44 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

$1/\bar{P}_v$ と $(\text{CCl}_4)_0/(\text{M})_0$ の間に直線関係があり 縦軸の切片は 4.3×10^{-4} であって 先に求めた $\varepsilon \cdot k_{fm}/k_p$ の値によく一致する。また直線の傾斜は 1.5×10^{-4} であって、これは四塩化炭素の $\varepsilon \cdot k_{fs}/k_p$ に相当するから 溶剤との連鎖移動で低重合物を得るのは比較

的困難であることを示す。

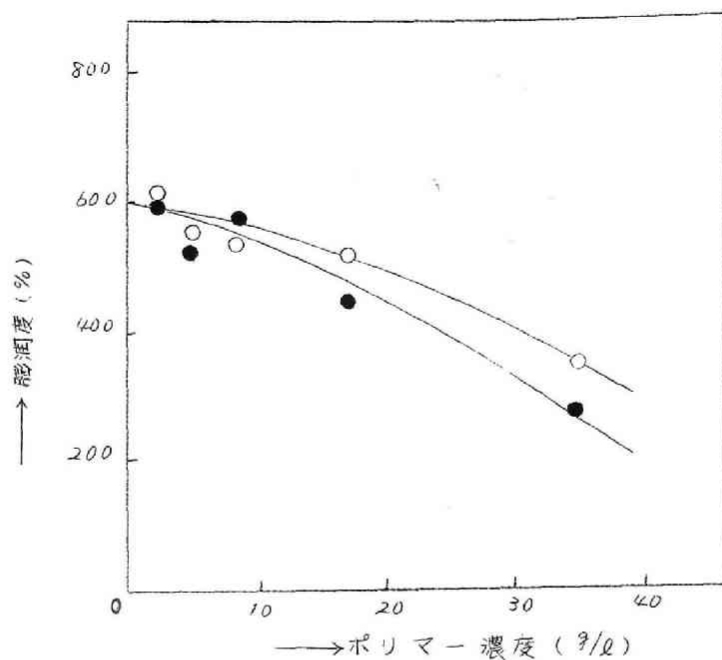
3.2 ラジカル重合物の性状

ラジカル重合で得られたポリ-TAは無色透明で粘着性のあるやわらかいポリマーであり、ベンゼン、アセトン、ジオキサンなど多くの有機溶剤に可溶である。しかし加熱すると粘着性は消失し、有機溶剤に膨潤するのみで溶解しなくなる。熱処理により赤外線吸収スペクトルの 3400 cm^{-1} 付近の吸収が増大する。これは空気酸素による自働酸化を受け、水酸基などが生成するためであると考えられる。熱処理による不溶化は空気酸素による自働酸化の一環として生じるものと考えられる。

3.3 ラジカル重合物の開環重合

TA のラジカル重合物のベンゼン溶液に室温で $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (0.8 vol %) およびエピクロロヒドリン (ECH) (0.4 vol %) を加えると、ポリマーは膨潤体となって沈殿する。この処理ポリマーはアセトン、ベンゼン、ジオキサン、石炭酸、DMF などの有機溶剤に膨潤するのみで溶解しない。原ポリマーおよびTAモノマーの赤外線吸収スペクトルには 1080 (s) , 1020 (m) , 920 (m) , 870 (m) および $810\text{ (w)}\text{ cm}^{-1}$ の吸収が認められるが、処理ポリマーのスペクトルにはこれらの吸収はほとんど消失して 1110 cm^{-1} に頂点のある広い吸収が出現する。テトラヒドロフラン環が開環重合した結果と考えられる。

処理ポリマーの溶剤による膨潤度は反応時のポリマー濃度によって変化する。 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 濃度 (0.8 vol %) および ECH 濃度 (0.4 vol %) を一定にして室温で24時間反応させたときの結果をオ6図に示す。ポリマー濃度が十分に低ければ開環重合が分子内でのみ生じる可能性が考えられるが、ポリマー濃度の低いほど処理ポリマーの膨潤度は増大するけれども、可溶性の処理ポリマーは得られなかった。

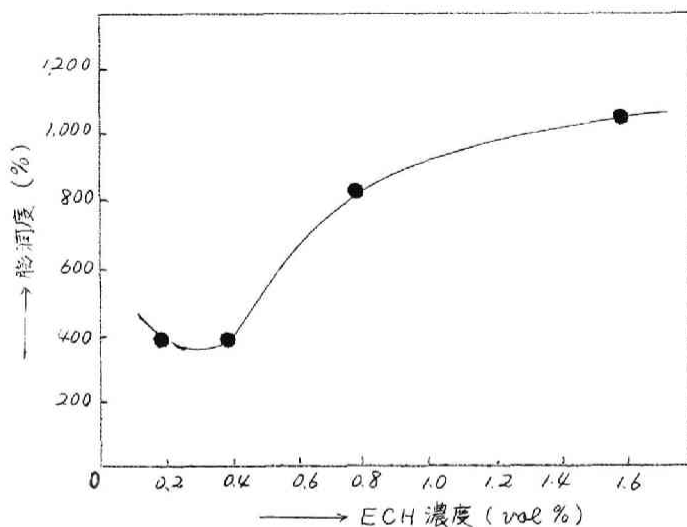


オ6図 ポリマー濃度と膨潤度の関係

(処理条件: 室温, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 0.8 vol %,)
ECH 0.4 vol %, 24 hr

{ ○ DMF
● ベンゼン

ポリマー濃度 (17.6 g/l) および $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 濃度 (0.8 vol %) を一定とし ECH 濃度を変えて反応させたときの処理ポリマーの膨潤度と ECH 濃度の関係をオ7図に示す。ECH 濃度の高くなるほど膨潤度が大である。



オ7図 エピクロルヒドリン濃度と膨潤度の関係
(DMF)

(処理条件: ポリマー濃度 17.6 g/dl
BF₃·OEt₂ 0.8 vol % 室温 24 hr)

4. 結 論

TA はラジカル開始剤によって容易に重合し、40°Cでのベンゼン溶液重合速度 R_p (mol/l·sec) は $R_p = 447 \times 10^{-4} [\text{BPO}]^{0.5} [\text{M}]^{1.5}$ および $R_p = 6.47 \times 10^{-4} [\text{AIBN}]^{0.5} [\text{M}]^{1.5}$ で与えられる。開始剤との連鎖移動および溶剤ベンゼンとの連鎖移動はモノマーとの連鎖移動に比較して無視できるほど小さい。ラジカル重合物は種々の有機溶剤に可溶であるが、熱処理によつて不溶化する。またラジカル重合物のベンゼン溶液に BF₃·OEt₂ とエピクロルヒドリンを加えると、テトラヒドロフラン環の開環重合が起こり不溶化する。したがってTAはオ1段のラジカル重合とオ2段のカチオン重合による段階重合の可能なモノマーである。

文 献

- 1) C. H. Rehberg, et al. : J. Am. Chem. Soc., 66, 1203 (1944)
(bp = 87°C / 9 mm Hg, $n_D^{25} = 1.4580$, $d_4^{20} = 1.0643$)
- 2) R. K. Graham : J. Polymer Sci., 24, 367 (1957)
($\log \bar{M}_v = 1.282 \{ \log [\eta] + 4.347 \}$ と $\log \bar{P}_v = 1.282$
 $\{ \log [\eta] + 2.838 \}$ に変えて使用した。)
- 3) L. M. Arnett : J. Am. Chem. Soc., 74, 2027 (1952)
- 4) B. Baysal, A. V. Tobolsky : J. Polymer Sci., 8, 529
(1952)

第2章 メタクリル酸テトラヒドロフルフリル のラジカル重合

1 結 言

前章においてアクリル酸テトラヒドロフルフリル (TA) のラジカル重合について検討したが、これと比較する目的でメタクリル酸テトラヒドロフルフリル (TMA) のラジカル重合について実験を行なった。

TA の重合と同様に TMA の重合に関する報告は見当たらないので、基礎的な重合実験からはじめた。

この章では TMA のラジカル重合について主として熱力学的な検討を行ない、また TMA のラジカル重合物のオス段目のカチオン開環重合についても簡単に報告する。

2 実 験

2.1 試 料

前章の TA モノマーと同様の方法で、テトラヒドロフルフリルアルコールとメタクリル酸メチルとのエステル交換反応を窒素気流中で塩化オー銅を重合禁止剤とし、*p*-トルエンスルホン酸を触媒として行ない、TMA モノマーを合成した。合成した粗 TMA モノマーは窒素気流中で蒸留をくり返して精製し、沸點 $65 \pm 1^{\circ}\text{C} / 2\text{mm Hg}^{1)}$ の留分を実験に使用した。

重合溶媒および重合開始剤は前章で述べたように、すべて常法によって精製した。

2.2 TMA のラジカル重合

開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) または過酸化ベンゾイル (BPO) を用いた TMA のベンゼン溶液重合を前章の TA のラジカル重合と全く同様の方法で、真空封管中 40°C で行なった。得られたポリマーのベンゼン溶液の粘度を 25°C で測定して極限粘度数 $[\eta]$ を求め、ポリメタクリル酸メチルの粘度分子量子式を粘度重合度式に変えて借用し²⁾ 粘度平均重合度 \bar{P}_v を推定した。

3 結果と考察

3.1 TMA のラジカル重合

BPO または AIBN を開始剤とする 40°C でのベンゼン溶液重合 (モノマー初濃度 $[M]_0 = 2.94 \text{ mol/l}$) の重合経過をオ1図に示す。ほぼ同一の重合条件での TA の重合 (オ1章) と比較すると、重合速度は緩徐である。重合率と \bar{P}_v の関係をオ2図に示す。BPO 触媒のときは \bar{P}_v が重合率とともに増大するが、AIBN 触媒のときは \bar{P}_v の変化は顕著ではない。またいずれも TA ポリマーの \bar{P}_v より大きい。

TMA モノマー初濃度 $[M]_0$ を一定として AIBN 初濃度 $[AIBN]_0$ を種々変更して 40°C でベンゼン溶液重合を行なって重合初速度 R_p ($\text{mol/l} \cdot \text{sec}$) を測定した結果 および $[AIBN]_0$ を一定として $[M]_0$ を種々変更して 40°C でベンゼン溶液重合を行なって重合初速度 R_p を測定した結果をオ1表に示した。

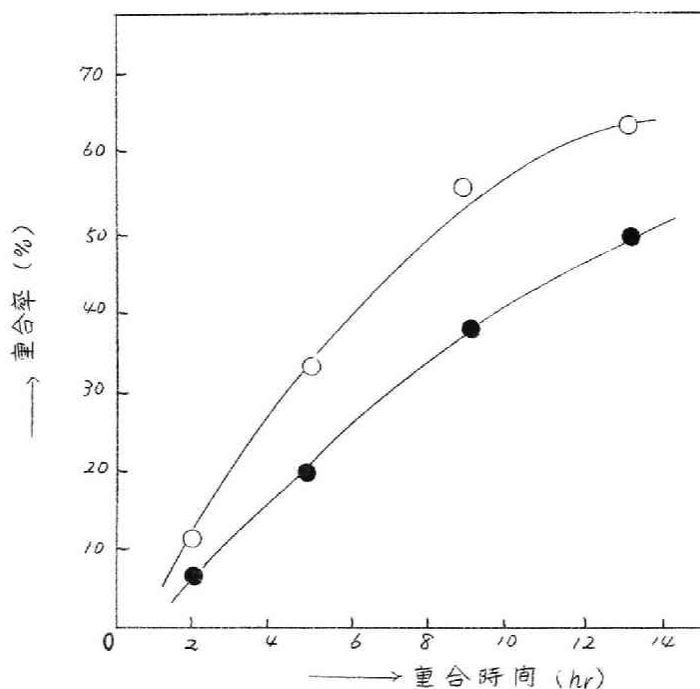


図1 重合時間と重合率の関係

(ベンゼン溶液系, 40°C)

$[M]_0 = 2.94 \text{ mol/l}$

開始剤 { ○ $[AIBN]_0 = 2.09 \text{ mmol/l}$
● $[BPO]_0 = 2.05 \text{ mmol/l}$

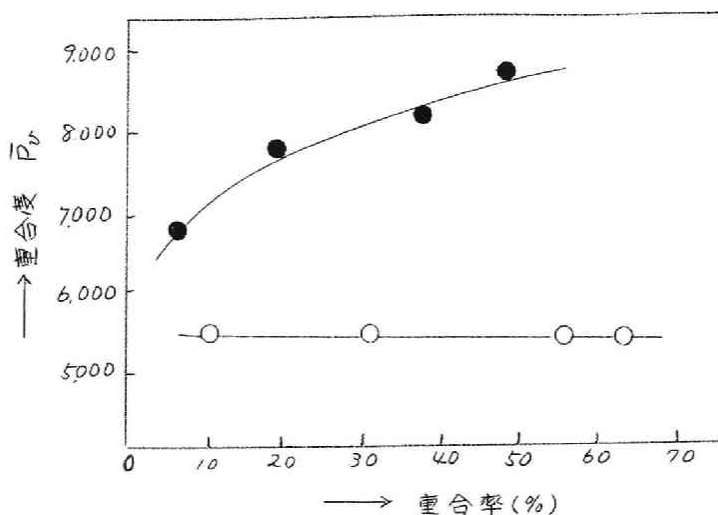
$[M]_0$ 一定の実験で $\log [AIBN]_0$ と $\log R_p$ の関係をグラフにすると図3に示すように直線関係があり、これから式(1)が得られる。また $[AIBN]_0$ 一定の実験での $\log [M]_0$ と $\log R_p$ の関係をグラフにすると図4に示すように直線関係があり、これから式(2)が得られる。

$$R_p = 4.23 \times 10^{-4} \times [AIBN]_0^{0.5}, \quad [M]_0 = 2.94 \text{ mol/l} \quad (1)$$

$$R_p = 2.07 \times 10^{-5} \times [M], \quad [AIBN]_0 = 2.08 \times 10^{-2} \text{ mol/l} \quad (2)$$

したがって R_p は式(3)で示されることになる。

$$R_p = k \times [AIBN]_0^{0.5} \times [M] \quad (3)$$



オ2 図 重合率と重合度の関係

(ベンゼン溶液系, 40°C)

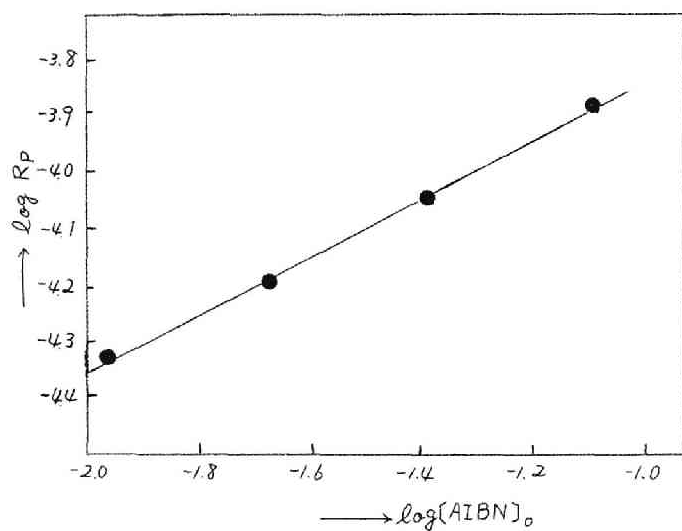
$$[M]_0 = 2.94 \text{ mol/l}$$

$$\text{開始剤} \begin{cases} \text{O } [AIBN]_0 = 20.9 \text{ mmol/l} \\ \text{● } [BPO]_0 = 20.5 \text{ mmol/l} \end{cases}$$

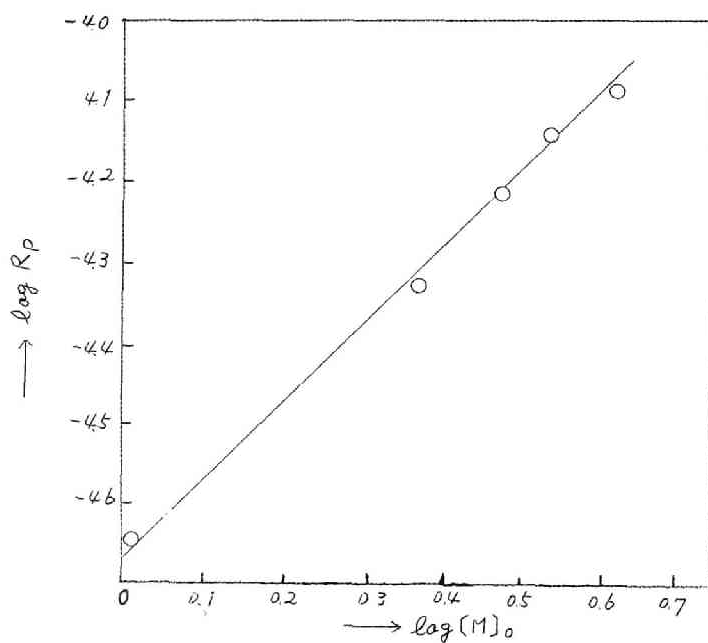
オ1 表 TMAのラジカル重合の初速度 (R_p)

(ベンゼン溶液系, 40°C)

		21	22	23	24	
モノマー 初濃度 $[M]_0 = 2.94 \text{ mol/l}$	$[AIBN]_0 (\text{mol/l}) \times 10^2$	1.07	2.08	4.16	8.32	
	$\log [AIBN]_0$	-1.971	-1.682	-1.381	-1.080	
	$R_p (\text{mol/l} \cdot \text{sec}) \times 10^5$	4.7	6.3	8.8	12.8	
	$\log R_p$	-4.328	-4.201	-4.056	-3.893	
		25	26	27	28	29
AIBN初濃度 $[AIBN]_0 = 2.08 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$	$[M]_0 (\text{mol/l})$	1.14	2.36	2.94	3.51	4.17
	$\log [M]_0$	0.057	0.373	0.468	0.545	0.620
	$R_p (\text{mol/l} \cdot \text{sec}) \times 10^5$	2.3	4.6	6.3	7.3	8.3
	$\log R_p$	-4.638	-4.337	-4.201	-4.137	-4.081



オ3図 開始剤初濃度と重合初速度 (R_p) の関係
(ベンゼン溶液系, 40°C)
 $[M]_0 = 2.94 \text{ mol/l}$



オ4図 モノマー初濃度と重合初速度 (R_p) の関係
(ベンゼン溶液系, 40°C)
 $[AIBN]_0 = 20.8 \text{ mmol/l}$

式(1) と式(3) より k_t を求めれば 1.44×10^{-4} であり、式(2) と式(3) より k_t を求めれば 1.46×10^{-4} であって両者はよく一致し、その平均値は 1.45×10^{-4} である。したがって式(4) が得られる。

$$R_p = 1.45 \times 10^{-4} \times [AIBN]^{0.5} \times [M] \quad (4)$$

前章で述べたように メタクリル酸メチルの 40°C での重合の R_p には(5) 式が推定されるから、TMA の R_p はメタクリル酸メチルの R_p の 3.4 倍大である。

$$R_p = 5.00 \times 10^{-5} \times [AIBN]^{0.5} \times [M]_{(MMA)} \quad (5)$$

ビニル重合理論によれば R_p は式(6) で与えられる。ただし δ は停止反応速度定数 k_t の $1/2$ 乗を生長反応速度定数 k_p で割った値であり ($\delta = k_t^{1/2} / k_p$)、 k_d は開始剤の分解速度定数であり f は開始剤効率である。

$$R_p = \{f \cdot k_d\}^{0.5} / \delta \times [AIBN]^{0.5} \times [M] \quad (6)$$

式(4) と式(6) とより式(7) を得る。

$$\{f \cdot k_d\}^{0.5} / \delta = 1.45 \times 10^{-4} \quad (7)$$

なお TMA の重合では $\{f \cdot k_d\}^{0.5} / \delta = 6.47 \times 10^{-4} \times [M]^{0.5}$ である。

$[M]_0$ あるいは $[AIBN]_0$ を一定とし $[AIBN]_0$ あるいは $[M]_0$ を種々変更してベンゼン溶液重合を 40°C で行ない 初期重合物を収得して \bar{P}_n を求めた結果をオズ表に示す。

前章で述べたように、ビニル重合理論によれば粘度平均重合度 \bar{P}_n は式(8) および式(9) で与えられる。ただし α , k_{fm} などはすべて前章で説明した。

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \epsilon \cdot A \cdot \frac{[I]^{0.5}}{[M]} + \frac{\epsilon \cdot k_{fm}}{k_p} + \frac{\epsilon \cdot k_{fs}}{k_p} \cdot \frac{[S]}{[M]} + \frac{\epsilon \cdot k_{fi}}{k_p} \cdot \frac{[I]}{[M]} \quad (8)$$

$$A = \alpha \cdot \delta \cdot \{f \cdot k_d\}^{0.5} \quad (9)$$

オ2表 TMA初濃度およびAIBN初濃度と初期重合物の
 \bar{P}_v の関係

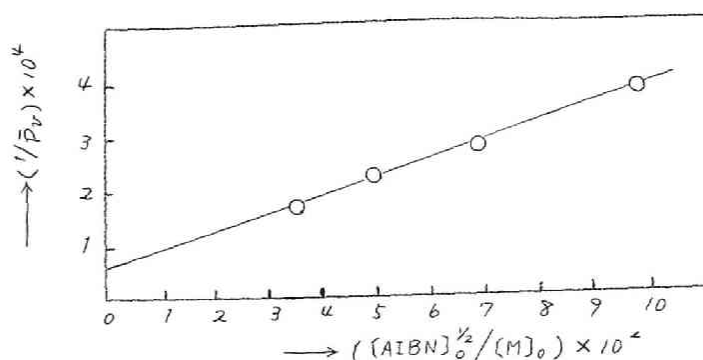
(ベンゼン溶液系, 40°C)

No	$[M]_0$ (mol/l)	$[AIBN]_0$ (mol/l) $\times 10^2$	$[Benzene]_0$ (mol/l)	$\frac{[AIBN]_0^{1/2}}{[M]_0}$	$\frac{[Benzene]_0}{[M]_0}$	(η) (dl/g)	\bar{P}_v	$\frac{1}{\bar{P}_v} \times 10^4$	$\frac{1}{\bar{P}_v} - \frac{\epsilon A [AIBN]_0^{1/2}}{[M]_0}$
212	2.94	1.07	5.42	3.52×10^{-2}	1.84	1.739	5650	1.77	—
222	"	2.08	"	4.91×10^{-2}	"	1.470	4520	2.21	—
242	"	4.16	"	6.94×10^{-2}	"	1.235	3600	2.74	—
232	"	8.32	"	9.81×10^{-2}	"	1.000	2720	3.67	—
252	1.14	2.08	9.18	1.265×10^{-2}	8.05	0.789	2000	5.00	1.46×10^{-4}
272	2.36	"	6.94	6.11×10^{-2}	2.94	1.298	3850	2.60	0.89×10^{-4}
222	2.94	"	5.42	4.91×10^{-2}	1.84	1.470	4520	2.21	0.84×10^{-4}
261	3.51	"	4.79	4.11×10^{-2}	1.36	1.665	5350	1.87	0.72×10^{-4}
282	4.17	"	3.57	3.46×10^{-2}	0.856	1.840	6080	1.64	0.67×10^{-4}

AIBNは連鎖移動を生じにくいから $k_{fi} \div 0$ とすると(8')式が得られる

$$\frac{1}{\bar{P}_v} = \epsilon \cdot A \cdot \frac{[AIBN]^{0.5}}{[M]} + \frac{\epsilon k_{fm}}{k_p} + \frac{\epsilon \cdot k_{fs}}{k_p} \frac{[S]}{[M]} \quad (8')$$

fが[M]に無関係であることは式(7)で明らかであるから ϵ が重合条件で変化しなければ [M] および [S] が一定の重合では $1/\bar{P}_v$ と $[AIBN]^{0.5}/[M]$ との間に直線関係があるはずである。[M]₀が一定の実験(オ2表の実験番号 212, 222, 242, および 232)で



オ5図 AIBN初濃度と重合度の関係
(ベンゼン溶液系、40°C)
 $[M]_0 = 2.94 \text{ mol/l}$

$1/\bar{P}_v$ と $[AIBN]_0^{1/2} / [M]_0$ の関係をグラフにするとオ5図に示すように直線関係が認められ、この直線の傾斜および縦軸の切片から式(10)および式(11)がえられる。

$$\varepsilon \cdot A = \varepsilon \cdot x \cdot \delta \cdot (f \cdot k_d)^{0.5} = 2.80 \times 10^{-3} \quad (10)$$

$$(\varepsilon \cdot k_{fm} / k_p) + (\varepsilon \cdot k_{fs} / k_p) \times 1.84 = 7.5 \times 10^{-5} \quad (11)$$

式(6)と(10)とより $\varepsilon \cdot x \cdot \delta^2 = 19.3$ である。 ε は $1/2$ に近い値であり、 x は 1 に近い値であろうから、 δ は6前後の値であり、メタクリル酸メチルの δ の値³⁾ にほぼ等しいことになる。

式(8')によれば $(1/\bar{P}_v) - \varepsilon \cdot A \cdot [AIBN]_0^{0.5} / [M]$ と $[Benzene] / [M]$ との間には直線関係があるはずである。オ2表の実験番号252, 272, 222, 261および282の結果で $(1/\bar{P}_v) - \varepsilon \cdot A \cdot [AIBN]_0^{1/2} / [M]_0$ と $[Benzene]_0 / [M]_0$ をグラフにするとオ6図に示すように直線関係があり、この直線の傾斜および縦軸の切片から式(12)および(13)がえられる。

$$\varepsilon \cdot k_{fs} / k_p = 1.0 \times 10^{-5} \quad (12)$$

$$\varepsilon \cdot k_{fm} / k_p = 5.5 \times 10^{-5} \quad (13)$$

また式(11)と(12)とから式(14)がえられる。

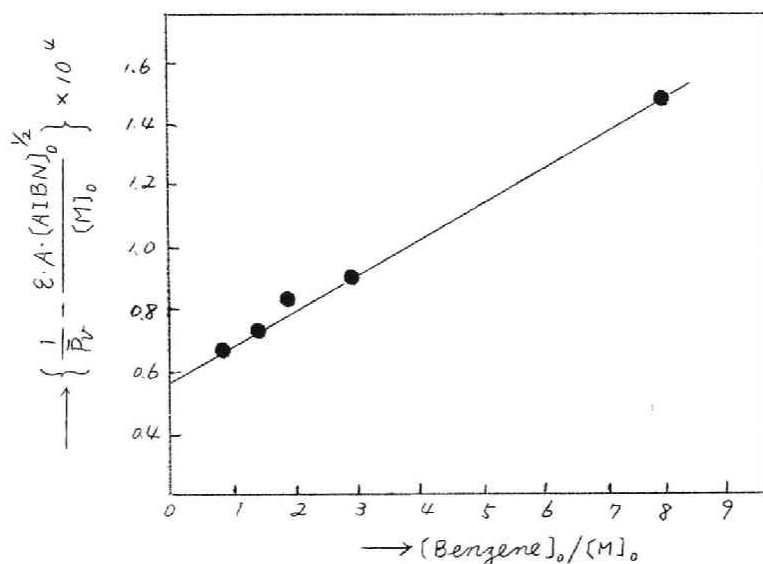


図 6 $\left\{ \frac{1}{\bar{P}_n} - \frac{\varepsilon \cdot A \cdot [\text{AIBN}]_0^{1/2}}{[M]_0} \right\}$ と $\frac{[\text{Benzene}]_0}{[M]_0}$ の関係

(ベンゼン溶液系 40°C)

$[\text{AIBN}]_0 = 20.8 \text{ mmol/l}$

$$\varepsilon \cdot k_{fm} / k_p = 5.7 \times 10^{-5} \quad (14)$$

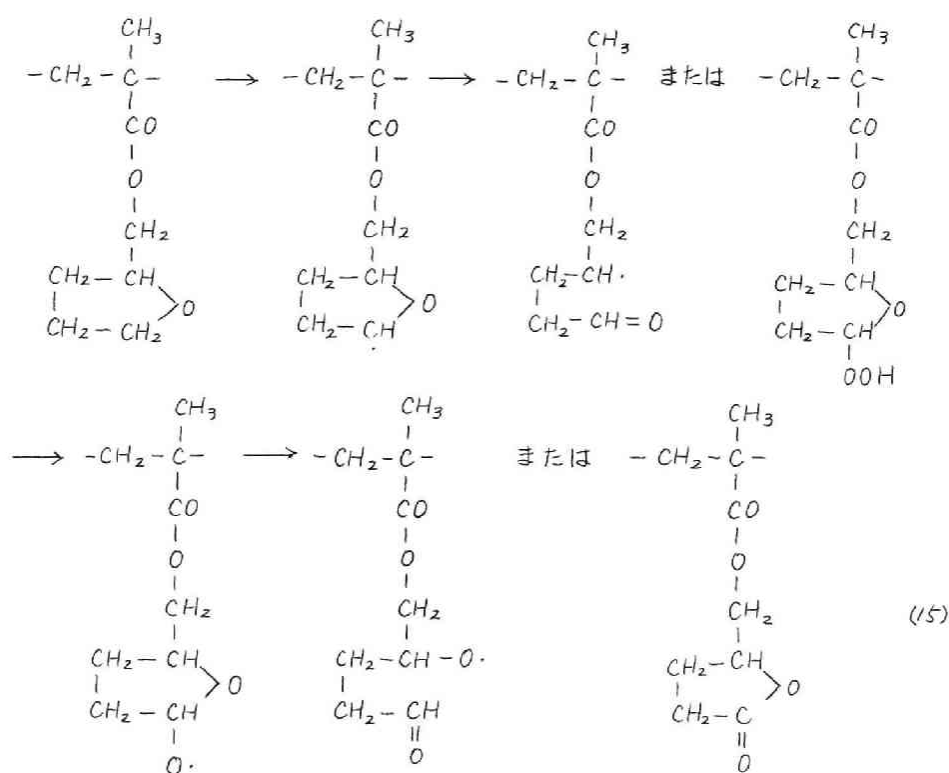
式(13)と(14)とはよく一致し、 $\varepsilon \cdot k_{fm} / k_p$ の平均値は 5.6×10^{-5} であって、TAの値 (4×10^{-4}) より相当に小であるが、メタクリル酸メチルの値 (60°C で $k_{fm} / k_p \div 1 \times 10^{-5}$) よりは大である。

3.2 ラジカル重合物の性状

ラジカル重合で得られたポリ-TMA は無色透明の硬くて強いポリマーであり、アセトン、ベンゼン、クロロホルムなどの多くの有機溶剤に可溶である。その比重は 1.18 であり、モノマーの比重が 1.04 であることを考えあわせると、重合による容積収縮は比較的の小である。

ポリ-TMA のフィルムを 150°C で熱処理すると、遂には有機溶剤に不溶になるが、これに要する時間はポリアクリル酸テトラ

ヒドロフルフリル（ポリ-TA）よりもはるかに長時間を必要とする。熱処理による赤外線吸収スペクトルの変化はポリ-TA とほぼ同様であり、 3400 cm^{-1} 付近の吸収（ヒドロキシ、ヒドロペーオキシ）は増加し、 1080 cm^{-1} 、 1020 cm^{-1} および 920 cm^{-1} の吸収（THF環）は減少し、 1780 cm^{-1} の吸収が出現して熱処理時間とともに増大する。したがってポリ-TA におけると同様に自動酸化によってテトラヒドロフラン環がたとえば式(15)に示すようにγ-ブチロラクトン環（ 1780 cm^{-1} ）などに変化し、この自動酸化中に橋かけ結合も生じて不溶化するものと考えられる。



3.3 ラジカル重合物の閉環重合

ポリ-TMA のベンゼン溶液に -10°C で少量のエピクロルヒドリン（ECH）と三ブツ化ホウ素エーテラート（ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ）を加えるとポリマーは沈殿し、このポリマーはほとんどの有機

溶剤に不溶である。ポリマー側鎖のテトラヒドロフラン環の開環重合により橋かけ結合が生じたものと考えられる。処理前後の赤外線吸収スペクトルを比較すると 1080 cm^{-1} の吸収がほとんど消失して 1110 cm^{-1} に強い吸収が出現する。このスペクトルの変化は上記の考えを支持する。

ポリマー TMA のフィルムを ECH と $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ を少量溶解している石油ベンシンで処理するとフィルム状のまま不溶化する。処理前後の赤外線吸収スペクトルを比較すると、この処理により 3400 cm^{-1} の吸収 (OH 基) が著しく増大し 1630 cm^{-1} の吸収 ($\text{C}=\text{C}$ 結合) が出現するが 1110 cm^{-1} の吸収のピークは認めがたい。フィルム状ではテトラヒドロフラン環の開環重合の生長反応が阻害されて、停止反応が優勢になるものと考えられる。

4 結 論

TMA はラジカル開始剤によって容易に重合し、 40°C でのベンゼン溶液重合速度 R_p ($\text{mol/l} \cdot \text{sec}$) は次式で与えられる。 $R_p = 1.45 \times 10^{-4} \times [\text{AIBN}]^{0.5} \times [\text{M}]$ 。モノマーとの連鎖移動は TA のラジカル重合の場合に比較して相対的に小さいが、メタクリル酸メチルのラジカル重合の場合よりは大きい。ラジカル重合物は多くの有機溶剤に可溶であるが、熱処理により不溶性になる。またラジカル重合物はオス段目のカチオン開環重合によって不溶化する。すなわち TMA はオス段のラジカル重合とオス段のカチオン重合による段階重合の可能なモノマーである。

文 献

- 1) C. E. Rehberg, W. A. Faucett: J. Org. Chem., 14, 1095 (1949)

{TMA: $b_p = 52^\circ\text{C} / 0.4 \text{ mmHg}$, $d_4^{20} = 1.0435$, $n_D^{20} = 1.4585$ }

2) J. Baxendale, S. Bywater, M. Evans: J. Polymer Sci.,

1, 237 (1946)

{ $[\eta] = 0.74 \times 10^{-4} \times M^{0.76}$ }

3) R. M. Joshi: Makromol. Chem., 53, 33 (1962)

{MMA の 60°C で $\delta \approx 6$ }

4) B. Baysal, A. V. Tobolsky: J. Polymer Sci., 8, 529

(1952)

N. G. Saha, U. S. Nandi, S. R. Palit: J. Chem. Soc.,

427 (1956)

第3章 アクリル酸-およびメタクリル酸-テトラヒドロフルフリルと、ニの環状エーテルとのカチオン開環共重合

1 結 言

オ1章およびオ2章のアクリル酸テトラヒドロフルフリル(TA)およびメタクリル酸テトラヒドロフルフリル(TMA)のラジカル重合にひきつづいて、これらのモノマーのカチオン触媒による開環重合を試みた。

テトラヒドロフラン(THF)がカチオン触媒によって開環重合することはよく知られており、これに関する研究は多数報告されている。¹⁾しかるに置換基をもつTHFは熱力学的な検討より開環重合が起りにくいことが予想され、²⁾事実、置換THFの単独重合は現在まで失敗に終わったという報告³⁾しかない。

TAおよびTMAはTHFの2位置換体であり、実際、触媒として三フッ化ホウ素エーテラート($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$)、および促進剤として微量のエピクロルヒドリン(ECH)を用いてこれらの単独開環重合を試みたが、通常の条件下では重合物はほとんど得られなかった。

しかしTAおよびTMAは多量のECHの存在下では $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ によって比較的容易に開環重合し、ECHとのコポリマーが得られることがわかった。

この章ではTAおよびTMAとECHの $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ による開環共重合、TAとTHFの開環共重合、さらにまた、得られた開環共重合物のオ2段目のラジカル重合について検討する。

2. 実 験

2.1 試 料

TA および TMA モノマーはオ1章およびオ2章で述べた方法で合成し精製した。ECH モノマーは市販品を無水硫酸ナトリウム上で乾燥した後、窒素気流中で減圧蒸留を行なって精製した。THF モノマーは市販品を金属ナトリウム上で乾燥した後、窒素気流中で蒸留して精製した。アクリル酸メチル (MA) およびメタクリル酸メチル (MMA) は市販品を 20 % 食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウム上で乾燥して窒素気流中で蒸留して精製した。オ2段目の重合に使用するアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) は常法により再結晶法によって精製した。

2.2 開環共重合

常法により洗浄したダブルキャップ付 50 ml 三角フラスコ中に、所定の組成の TA または TMA と ECH または THF の混合物と、ラジカル重合抑制剤として少量のニトロベンゼンを加え、ドライアイス・メタノール中で深冷して、キャップを通して $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ を注入し、徐々に昇温して 0°C または 25°C で暗所で重合した。所定時間後 反応物に多量の水を加えて重合を停止し、アセトン・水で再沈澱をくり返してポリマーを精製し、室温で恒量になるまで減圧乾燥した。

2.3 開環共重合物の分析

TA ECH および TMA-ECH コポリマーの組成分析はセミミクロ Carius 法による塩素定量によって行なった。TA-THF コポリマーはメタノール中で KOH でケン化して測定されたケン化価から組成を決定した。

TA-ECH および TMA-ECH コポリマーの二重結合含量 (D_{obs}) はモルホリン法⁴⁾によって測定し、TA-THF コポリマーの D_{obs} は

四塩化炭素中での臭素付加法 (Mc. Ilhiney 法) により定量した。

2.4 TA-ECH および TMA-ECH コポリマーと MMA とのラジカル共重合

TA-ECH および TMA-ECH コポリマーと MMA モノマーとを重合管中に混合し、これに所定量の AIBN を加えて 窒素置換したのち封管し、 80°C に 10 時間加熱した。生成物をベンゼンで 20 時間 80°C で抽出してベンゼン可溶部と不溶部の分率を求めた。

3. 結果と考察

3.1 TA と ECH の南環共重合

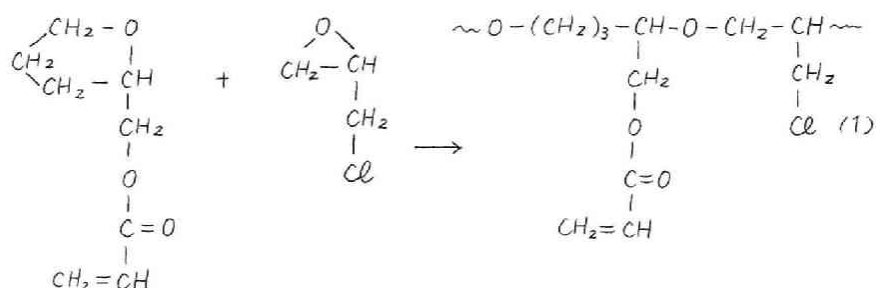
TA と ECH の 0°C での共重合で モノマー組成を一定とし、重合時間を種々変更した場合 および重合時間を一定としモノマー組成を変更した場合に得られた結果をオ1表に示す。No.276 および No.277 などの初期重合物以外のポリマーには アセトンなどの有機溶剤に不溶物がわずかに存在し、不溶物の量は重合時間と共にわずかながら増加してくるが、得られたポリマーは大部分アセトンなどに可溶である。

得られた可溶性ポリマーの赤外線吸収スペクトルには THF 環にもとづく 1080 cm^{-1} の吸収はほとんど認められず、鎖状エーテルにもとづく 1110 cm^{-1} の吸収が非常に顕著であるから、ポリマー中の TA の大部分が南環重合しているものと考えられる。また ECH のホモポリマーおよび TA のラジカル重合によるホモポリマーはともに四塩化炭素に可溶であるが 得られた可溶性ポリマーには四塩化炭素に可溶物は存在しないから、それぞれのホモポリマーは存在しないことになる。したがって TA と ECH の共重合物が生成したことは明らかである。

オ1表の重合率とコポリマー組成の結果から、桜田の方法⁵⁾ によって見かけのモノマー反応性比 r_{TA} および r_{ECH} を求めると、

$r_{TA} = 0.56 \pm 0.05$ および $r_{ECH} = 0.12 \pm 0.01$ となり、またオ1表のモノマー組成とコポリマー組成の結果から積分法⁶⁾によりそれらを求めると $r_{TA} = 0.52 \pm 0.05$ および $r_{ECH} = 0.11 \pm 0.01$ となり両者はほぼ一致する。

オ1表にはモルホリン法で求めた二重結合含量実測値 D_{obs} のほかに、TAモノマー中のアフリル酸基の二重結合は重合に関与せず、TAは(1)式の機構によってコポリマー中に入り、重合中にはその二重結合の消失は全く起こらないと仮定してポリマー組成から計算した二重結合含量の計算値 D_{calc} も示した。



D_{obs} は D_{calc} よりもはるかに小さく、 D_{obs}/D_{calc} の値は 0.1 ~ 0.4 にすぎない。もし、このような多量の二重結合の消失が(1)式のコポリマーの側鎖の二重結合のラジカル重合にもとづくとするれば、全く不溶性のポリマーになってしまうはずである。しかるに、大部分可溶性のコポリマーが得られている事実はこのような二重結合消失機構を否定する。

二重結合のかなりの部分の消失の原因を検討する目的で MA と ECH の混合物に $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (99 mmol/l) を加えて 0°C で 45 時間反応させ 生成したポリマーを水で沈殿し、アセトン・水で再沈殿をくり返して精製し、減圧乾燥して粘性状のポリマーを収得し、Carius 法による塩素分析でポリマー組成を求めた。その結果をオ2表に示す。

得られたポリマーの赤外線吸収スペクトルには 1720 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) および 1110 cm^{-1} (鎖状エーテル) に強い吸収が認められた。

表1 表 TA と ECH の 0°C での開環共重合
 { $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 初濃度: 99 mmol/l, ニトロベンゼン 濃度: 97 mmol/l }

No.	モノマー組成 (mol %)		重合 時間 (hr.)	重合 率 (wt %)	塩素 含量 (wt %)	ポリマー組成 (mol %)		重合率 (wt %)		二重結合含量 (mmol/g)		
	TA	ECH				TA	ECH	TA	ECH	Dcalc	Dobs	Dobs/Dcalc
276	34.7	65.3	3	9.6	13.3	52.6	47.4	13.3	6.3	4.17	1.40	0.34
277	"	"	6	17.2	13.4	52.3	47.7	23.6	11.4	4.14	0.97	0.23
278	"	"	11	22.2	13.7	51.6	48.4	30.1	15.1	4.11	0.84	0.20
279	"	"	20	32.2	14.1	50.4	49.6	43.0	22.5	4.03	0.97	0.24
280	"	"	30	39.2	14.3	47.5	52.5	52.0	27.8	3.86	0.96	0.25
281	0.0	100.0	9	69.6	38.3	0.0	100.0	—	69.6	0	0.07	—
282	15.0	85.0	"	27.9	19.6	36.2	63.8	59.2	18.6	3.12	0.66	0.21
283	34.7	65.3	"	20.0	13.6	51.9	48.1	27.5	13.6	4.12	1.13	0.27
284	44.3	55.7	"	18.3	12.8	54.1	45.9	21.3	14.3	4.26	0.74	0.17
285	61.5	38.5	"	12.3	11.7	57.4	42.6	11.7	13.2	4.44	0.70	0.16

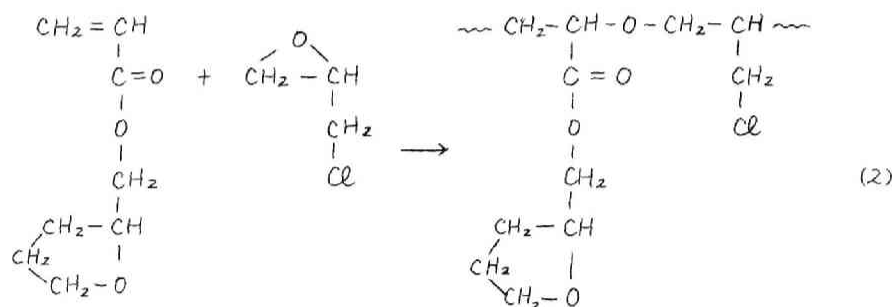
表2 表 ECH と MA の 0°C での重合
 { $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 初濃度: 99 mmol/l, 45 hr. }

No.	モノマー組成 (mol %)		重合率 (wt %)	塩素含量 (wt %)	ポリマー組成 (mol %)		重合率 (wt %)	
	ECH	MA			ECH	MA	ECH	MA
318	27.7	72.3	15.0	31.8	82.0	18.0	42.7	3.6
319	53.5	46.5	42.1	33.8	87.5	12.5	66.9	11.1
320	77.6	22.4	43.3	34.6	89.8	10.2	49.6	19.5

また ECH ホモポリマーは四塩化炭素に可溶であるが MA のラジカル重合物は四塩化炭素に不溶であり、ここで得られたポリマーは四塩化炭素に可溶物と不溶物に分別できるが、未分別物も分別物（可溶物および不溶物）も赤外線吸収スペクトルはほぼ同様であるので、ECH ホモポリマーと MA ホモポリマーの混合物とは考えがたい。この結果はアクリル酸基の二重結合も生長カチオンに対して完全に不活性ではないことを示すと考えられる。

さらにまた、TA-ECH コポリマーの構造に関する知見を得、多量の二重結合消失の原因を推察するために、コポリマーをメタノール性水酸化カリウムでケン化し（ケン化条件：KOH 初濃度 0.35 mol/l, 約 65°C で 10 時間還流）、生成物を液体部とポリマー部に分別した。液体部をガスクロマトグラフィーで分析すると少量のテトラヒドロフルフリルアルコールが検出され、ポリマー部をアセトン・水で再沈殿をくり返して精製、減圧乾燥後、赤外線吸収スペクトルを測定すると、未ケン化ポリマーに認められる 1630 cm^{-1} (C=C) の吸収は認められないにもかかわらず、 1720 cm^{-1} (C=O) の強い吸収が認められた。

以上のような事実からアクリル酸基の二重結合もこの重合になんらかの形で関与していることは明らかである。そこで (2) 式のような機構によって二重結合が重合に関与するとも考えられる。

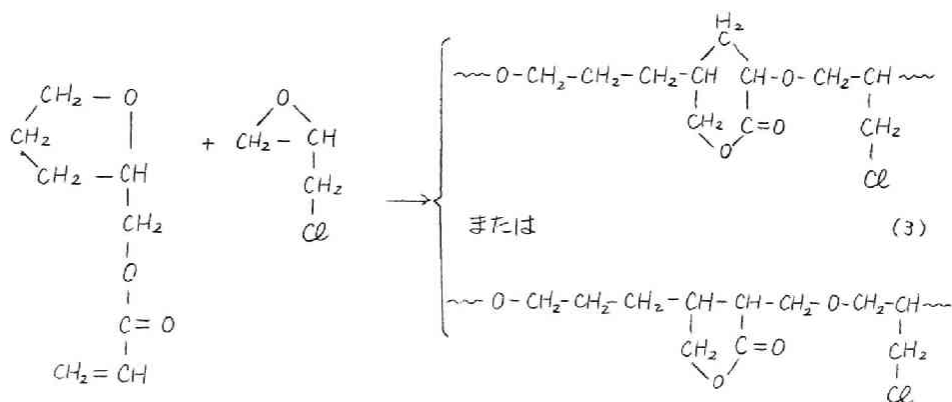


もし失なわれた二重結合のすべてが (2) 式のような機構で消費されたとするならば、赤外線吸収スペクトルによると大部分の T

H F 環は開環しているのであるから、(2)式のコポリマーの側鎖の T H F 環の大部分が開環しており、ほとんど不溶性のポリマーになっているはずである。しかるに 大部分可溶性のポリマーが得られた事実から、(2)式の機構が優勢であるとは考えられない。しかし実際にごくわずかながら不溶性のポリマーも生成しており、また上述のケン化物のガスクロマトグラフィーで、少量のテトラヒドロフルフリルアルコールが検出された事実があるから (2)式の機構もわずかながら起っていることは否定できない。

Arbuzova らはアクリル酸グリシジルおよびメタクリル酸グリシジルの $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ によるカチオン重合の機構としてグリシジル基のエポキシ環と アクリル酸基またはメタクリル酸基の二重結合の両者が同時に関与した環化重合機構を提出している。⁷⁾

TA-ECH のカチオン共重合において、THF 環の大部分が開環し、二重結合の多くが失われ、しかも可溶性のコポリマーが生成した事実を説明する機構としては、上述の Arbuzova らの機構と同様の、たとえば (3) 式に示すような TA の分子内環化を伴う重合機構が最も妥当であると考えられる。



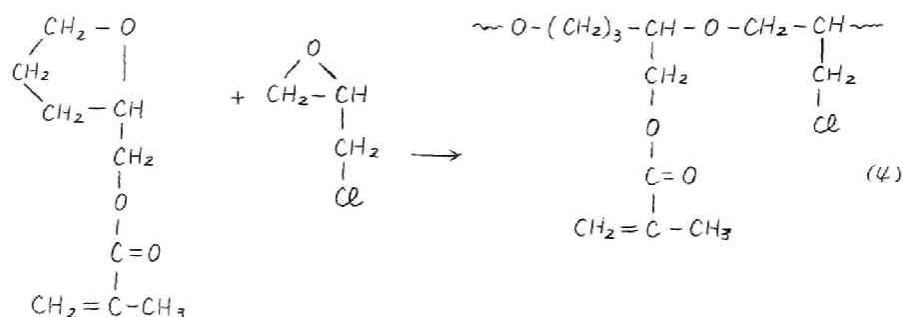
なお、H. Cherdron らは 4, 6, および 7 員環ラクトンが、過塩素酸アセチル、三フッ素酢酸などのカチオン触媒で室温でも比較的容易に開環重合することを報告しており、⁸⁾ (3) 式のラクトン環が二次的に開環する可能性も考えられる。もし、そのような二次的

な開環が比較的顕著であるならば、生成ポリマーは大部分不溶性になっているはずである。しかるに大部分可溶性のポリマーが生成した事実は、本実験の条件下では、(3)式のようにして生成したラクトン環の二次的な開環が起こりにくいことを示すものであらう。

結局、TA-ECH の $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ によるカチオン共重合は主として (1) 式および (3) 式の機構で進み (2) 式の機構もわずかながら生じていると考えられる。なお、少量ながら生成した不溶性コポリマーは (1) 式または (2) 式のコポリマーの側鎖の二重結合または THF 環、あるいは (3) 式のコポリマーのラクトン環が二次的に重合を起こしたものと考えられる。

3.2 TMA と ECH の開環共重合

TMA と ECH の 0°C および 25°C での共重合で 重合時間を一定としてモノマー組成を種々変更した場合、およびモノマー組成を一定として重合時間を変更した場合に得られた結果をオ3表およびオ4表に示す。なお、Dcalc は TMA モノマーがすべて (4) 式のような開環重合によりコポリマー中に入り、その二重結合は重合に全く不関与であると仮定して、コポリマー組成より計算した



二重結合含量計算値である。

No. 396, No. 401 ~ No. 403 など重合温度 25°C で得られたポリマーには、ごくわずかの有機溶剤不溶物が存在するが それ以

表3 TMA と ECH の 0°C での開環共重合

{ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 初濃度 : 99 mmol/l, ニトロベンゼン濃度 : 97 mmol/l }

No.	モノマー組成 (mol %)		重合時間 (hr.)	重合率 (wt %)	塩素含量 (wt %)	ポリマー組成 (mol %)		重合率 (wt %)		二重結合含量 (mmol/g)		
	TMA	ECH				TMA	ECH	TMA	ECH	Dcalc	Dobs	Dobs/Dcalc
347	20.6	79.4	5	3.4	17.2	40.1	59.9	5.6	2.3	3.24	—	—
348	"	"	11	7.3	16.9	40.8	59.2	12.6	4.8	3.28	1.96	0.60
349	"	"	24	13.3	16.1	42.9	57.1	24.0	8.2	3.41	2.03	0.60
350	"	"	48	17.8	16.2	42.6	57.4	31.9	11.1	3.39	1.95	0.58
351	"	"	96	20.8	17.0	40.5	59.5	36.0	13.6	3.26	1.90	0.58
352	2.4	97.6	48	61.1	33.3	7.5	92.5	100	55.6	0.76	0.34	0.45
353	7.8	92.2	"	26.8	24.9	22.6	77.4	69.4	20.2	2.06	1.09	0.53
354	13.8	86.2	"	20.0	19.1	35.3	64.7	44.0	12.9	2.94	1.58	0.54
355	32.5	67.5	"	16.5	13.0	51.4	48.6	23.3	10.5	3.88	2.34	0.60
356	59.1	40.9	"	15.8	10.6	58.7	41.3	15.7	16.0	4.25	2.22	0.52

外はすべてアセトンなどに完全に可溶である。

得られたポリマー（可溶性）の赤外線吸収スペクトルには THF 環の吸収 (1080 cm^{-1} など) は認められず、 1110 cm^{-1} に鎖状エーテルにもとづく強い吸収が認められ、THF 環の開環が確認され、また TA-ECH の共重合の場合と同様にポリマーの四塩化炭素に対する溶解性——この場合も、得られたポリマーには ECH 組成の大きいものを除いては 四塩化炭素に可溶物は全く存在しない

オ4表 TMA と ECH の 25°C での開環共重合

{ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 初濃度: 99 mmol/l, ニトロベンゼン濃度: 97 mmol/l }

No	モノマー組成 (mol %)		重合時間 (hr.)	重合率 (wt %)	塩素含量 (wt %)	ポリマー組成 (mol %)		重合率 (wt %)		二重結合含量 (mmol/g)		
	TMA	ECH				TMA	ECH	TMA	ECH	Dcalc	Dobs	Dobs/Dcalc
393	20.6	79.4	1.2	11.7	16.8	41.0	59.0	20.4	7.6	3.29	1.70	0.52
394	"	"	3	15.4	16.4	42.0	58.0	27.4	9.7	3.36	1.78	0.53
395	"	"	9	24.8	17.0	40.5	59.5	42.9	16.3	3.27	1.55	0.47
396	"	"	24	27.4	17.8	38.5	61.5	45.5	18.7	3.14	1.05	0.33
398	5.1	94.9	18	35.6	28.9	15.0	85.0	97.0	29.5	1.44	0.47	0.33
399	13.8	86.2	"	24.3	21.3	30.3	69.7	47.4	17.5	2.61	1.04	0.40
400	32.5	67.5	"	18.1	15.8	43.6	56.4	22.6	14.1	3.44	1.24	0.36
401	47.2	52.8	"	17.0	13.1	51.2	48.8	18.0	15.3	3.86	1.22	0.32
402	59.1	40.9	"	19.8	11.4	56.2	43.8	19.2	21.5	4.12	1.31	0.32
403	73.2	26.8	"	16.6	10.5	59.0	41.0	14.5	27.4	4.26	1.29	0.30

— から共重合が確認された。

オ3表およびオ4表のモノマー組成とコポリマー組成の結果から積分法により、見かけのモノマー反応性比を求めると、次のようになった。

重合温度 0°C の場合:

$$r_{\text{TMA}} = 0.72 \pm 0.15, \quad r_{\text{ECH}} = 0.14 \pm 0.07$$

重合温度 25°C の場合:

$$r_{TMA} = 0.26 \pm 0.05, \quad r_{ECH} = 0.19 \pm 0.01$$

オ3表およびオ4表によると、TMA-ECHの開環共重合の場合でも、TAの場合と同様に、二重結合含量実測値は計算値よりもかなり小さく、 D_{obs}/D_{calc} は0.3~0.6程度である。

またモルホリン法で二重結合が検出されない程度に完全にケン化を行なったポリマーの赤外線吸収スペクトルにも、かなり強い 1720 cm^{-1} の吸収(C=O)が認められた。

さらにまた、メタクリル酸基の二重結合の、生長カチオンに対する感受性について検討するために、MMAとECHの混合物に $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ を加えて 0°C で45時間反応させて、既述のMA-ECHの場合と同様にしてポリマーを得て検討した。結果をオ5表に示す。

オ5表 ECHとMMAの 0°C での重合

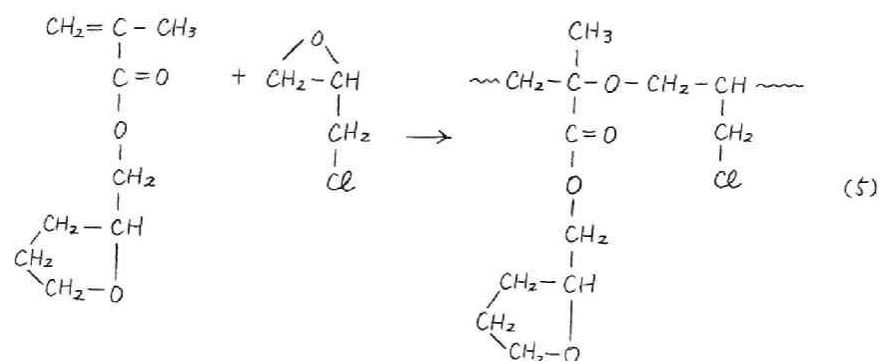
{ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 初濃度: 99 mmol/l , 45 hr }

No.	モノマー組成 (mol %)		重合率 (wt %)	塩素 含量 (wt %)	ポリマー組成 (mol %)		重合率 (wt %)		CCl_4 可溶部	CCl_4 不溶部	CCl_4 可 溶部の 塩素 含量 (wt %)	CCl_4 不 溶部の 塩素 含量 (wt %)
	ECH	MMA			ECH	MMA	ECH	MMA	(wt %)	(wt %)	(wt %)	(wt %)
491	13.2	86.8	0	—	—	—	0	0	—	—	—	—
492	29.1	70.9	3.4	35.6	93.4	6.6	10.7	0.3	—	—	—	—
493	58.0	42.0	20.7	35.4	92.9	7.1	34.2	3.5	81.6	18.4	—	34.8
494	80.5	19.5	24.4	35.4	92.9	7.1	28.5	8.8	81.0	19.0	37.5	34.4

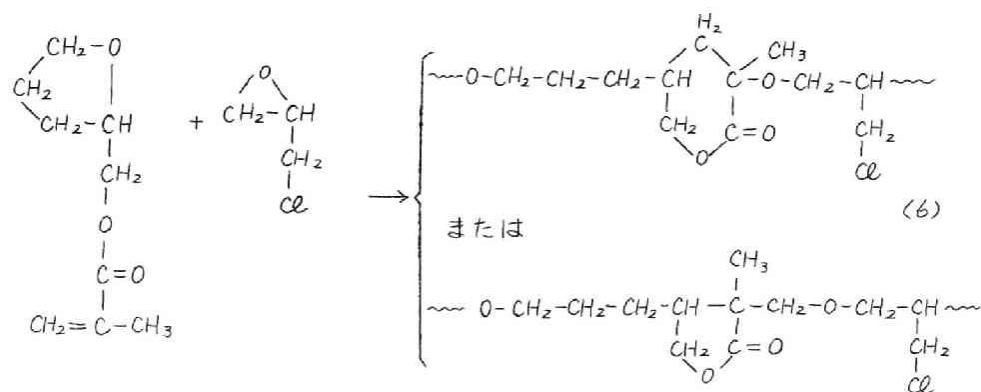
なお、ECHホモポリマーの良溶媒である四塩化炭素で、得られたポリマーを分別し、分別物についても塩素分析を行なったが、その結果をも付記した。

表5の結果およびTMA-ECH コポリマーのケン化物にカルボニル基が含まれる事実から、メタクリル酸基の二重結合も生長カチオンに対して全く不活性ではないことは明らかである。

重合温度 0°C の場合でも、また 25°C の場合でも、得られたコポリマーはほとんど完全に可溶性であり、しかもTHF 環はほとんど完全に開環していることから、この場合もTA-ECHの共重合の場合と同様に、二重結合の多量の消失が(4)式のコポリマーの側鎖の二重結合のラジカル重合にすべて帰因するとは考えられないし、また(5)式の機構にすべて基くとも考えられない。なぜならば、消失した二重結合の大部分が、そのような機構で消費されたならば、ポリマーはほとんど完全に不溶化してしまうはずである。



TMA-ECH の共重合の場合も、以上のような事実から、TA-ECH の共重合の場合と同様に、たとえば(6)式のような環化重合機構



が最も妥当であると考えられる。

しかし、ある程度は二重結合も残存しており、また、ごく一部は不溶性ポリマーも生成する事実から当然(4)式および(5)式の機構も起こっており、そのようにして生成したコポリマーの側鎖の二重結合またはTHF環の二次的な重合も、あるいは(6)式のラクトン環の部分的な開環も全く否定することはできない。

3.3 TA と THF との開環共重合

TA と THF の 25°C での開環共重合の結果をオ6表に示す。な

オ6表 TA と THF の 25°C での開環共重合
 $\{ \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 \text{ 初濃度: } 300 \text{ mmol/l, ECH 初濃度: } 300 \text{ mmol/l, } 70 \text{ hr} \}$

No.	モノマー組成 (mol %)		重合率 (wt %)	ポリマー組成 (mol %)		重合率 (wt %)		二重結合含量 (mmol/g)		
	TA	THF		TA	THF	TA	THF	Dcalc	Dobs	Dobs/Dcalc
187	35.6	64.4	20.9	17.8	82.2	12.3	31.3	2.05	0.94	0.46
188	24.9	75.1	26.1	12.8	87.2	15.0	33.9	1.55	0.74	0.48
189	15.6	84.4	36.7	7.8	92.2	20.0	43.2	1.00	0.56	0.56
190	7.3	92.7	42.9	4.0	96.0	24.0	45.9	0.53	0.54	1.00

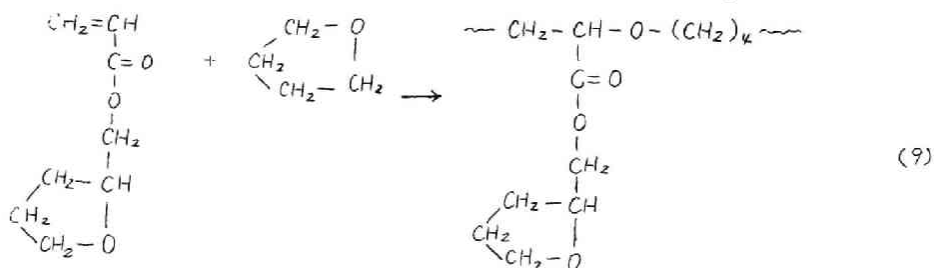
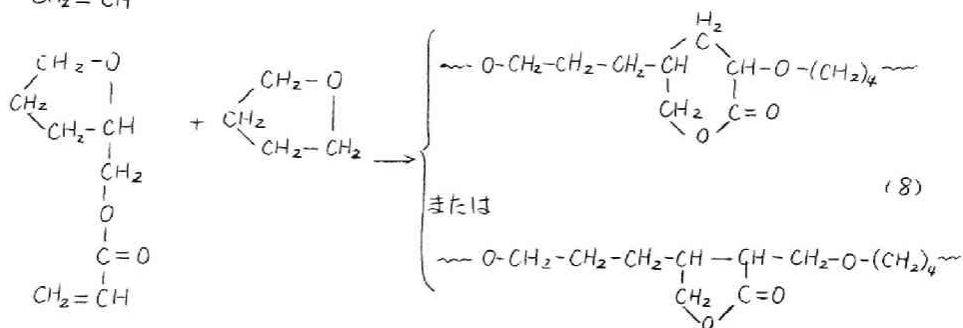
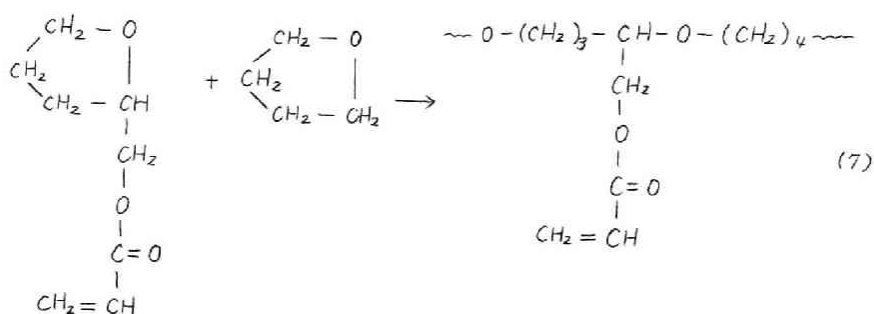
お、TA-THF系では $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ だけでは重合速度がきわめて小さいので、促進剤として少量のECHを添加した。

オ6表から明らかなように、TA-THF系では、仕込みモノマー中のTA成分をかなり増加させても、ポリマー中のTA成分はあまり増加せず、そのmol%はたかだか20%程度である。

得られたポリマーはアセトンなどにほぼ完全に溶解する。その赤外線吸収スペクトルには 1110 cm^{-1} (鎖状エーテル)に強くて巾

広い吸収が認められ、 1725 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) にわずかに吸収が認められるが、THF 環に由来する吸収 (1080 cm^{-1} など) は認められず、二重結合に由来する吸収 (1630 cm^{-1} など) は明りようでない。

TA-THF系の場合でも、表6の結果によると TA 組成のきわめて小さいポリマー以外では $D_{\text{obs}}/D_{\text{calc}}$ の値が1よりかなり小さいこと、大部分可溶性のポリマーが得られたこと、赤外線吸収スペクトルによれば大部分のTHF環が開環していることなどから、(7)式の機構のほかに、たとえば(8)式に示すような環化重合機構もかなり生じていることが考えられる。またTA-ECH系の共重合の場合と同様に、(9)式のような機構も生じていることも否定はできない。



3.4 コポリマーの性状

TA-ECHおよびTMA-ECHコポリマーは粘液状 無色透明のポリマーで、大部分はアセトン、クロロホルム、THFなどに易溶で、ベンゼンには40°C以上では可溶、四塩化炭素にはECH組成がきわめて大きいものを除いては不溶である。アセトン中25°Cでの極限粘度数は前者は0.12 dl/g、後者は0.05~0.06 dl/g程度である。THF-TAコポリマーは融点35°C付近の白色ロウ状の固体で、ベンゼン、アセトン、THFなどの有機溶剤に可溶で、ベンゼン中30°Cの極限粘度数は0.3~0.6 dl/gである。

3.5 開環共重合物のラジカル重合(オ2段目の重合)

TAおよびTMAの開環共重合物の二重結合含量はいずれも計算値よりかなり小さいが、二重結合はある程度は残存している。またオ1章およびオ2章で述べたように、TAまたはTMAの二重結合はきわめて容易にラジカル重合するから、TAおよびTMAの開環共重合物はラジカル開始剤によって容易にオ2段目の重合をすると予想される。

実際これらのコポリマーはいずれもAIBNなどのラジカル開始剤を加えて加熱すると容易に軟質ゴム状の不溶性ポリマーに変化する。

TA-ECHおよびTMA-ECHコポリマーとMMAモノマーとを混合し、これにAIBNを加えて窒素気下で80°Cに加熱すると、強いゴム状またはガラス状のポリマーが得られた。MMAとコポリマーの仕込み割合を種々に変更して得られたポリマーをベンゼン抽出した結果をオ7表およびオ8表に示す。

オ7表およびオ8表からMMAのホモポリマーはベンゼンに100%溶解するが、コポリマーを混合して生成したポリマーは、ベンゼン可溶部分はTA-ECHの場合で20%以下、TMA-ECHでは6%以下であり、これらのコポリマーが良好な熱硬化性をもつことがわかる。すなわち、TAまたはTMAの開環共重合物中の

オ7表 TA-ECHコポリマーとMMAのラジカル共重合

{ AIBN初濃度: 0.14 mol/l - MMA, 80°C , 10 hr. }
 { コポリマー試料: No. 283 (オ1表) }

No.	MMA / コポリマー		重合率 (wt %)	ベンゼン 可溶部 (wt %)	ベンゼン 不溶部 (wt %)
	重量比	二重結合量比			
439	0.138	0.72	80.9	19.7	80.3
440	0.361	1.88	84.2	12.0	88.0
441	0.677	3.52	81.5	10.9	89.1
417	MMA単独重合		95.3	100.0	0.0

オ8表 TMA-ECH コポリマーとMMA のラジカル共重合

{ AIBN初濃度: 0.12 mol/l - MMA, 80°C , 11 hr. }
 { コポリマー試料: No. 355 (オ3表) }

No.	MMA / コポリマー		重合率 (wt %)	ベンゼン 可溶部 (wt %)	ベンゼン 不溶部 (wt %)
	重量比	二重結合量比			
414	0.241	1.00	95.6	3.5	96.5
415	0.451	1.85	95.8	5.5	94.5
416	0.758	3.10	92.3	5.7	94.3
417	MMA単独重合		95.3	100.0	0.0

残存している二重結合は容易にラジカル重合することが推定される。

4. 結 論

TA および TMA は ECH または THF と $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ により開環共重合して 多くの有機溶剤に大部分可溶性のコポリマーを生成する。いずれの場合も、コポリマーの二重結合含量実測値は、コポリマー中のすべての TA または TMA 基本分子が各 1 個の二重結合をもつと仮定して求めた計算値よりもかなり小さい。この事実などから、THF 環だけでなく、アクリル酸基またはメタクリル酸基の二重結合も関与した環化重合もかなり生じていることが推定された。いずれの開環共重合物にも若干の二重結合は残存しており、ラジカル開始剤を用いたオ 2 段の重合によって不溶化する。したがって、TA および TMA はオ 1 段のカチオン重合およびオ 2 段のラジカル重合による段階重合可能なモノマーである。

文 献

- 1) H. Meerwein, D. Delfs, H. Morschel : *Angew. Chem.*, 72, 927 (1960)
- 1' R. C. Burrows, B. F. Crowe : *J. Appl. Polymer Sci.*, 6, 465 (1962)
- T. Saegusa, H. Imai, J. Furukawa : *Makromol. Chem.*, 65, 60 (1963) ほか
- 2) F. S. Dainton, T. R. E. Devlin, P. A. Small : *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1710 (1955)
- P. A. Small : *ibid.*, 51, 1717 (1955)
- 3) C. L. Hamermesh, V. E. Harvy : *J. Org. Chem.*, 26, 4748 (1961)
- 4) F. E. Critchfield, et. al. : *Anal. Chem.*, 28, 76 (1956)
{ TA および TMA モノマーについて分析予備実験を行なったが、TA および TMA について、実測値

の計算値に対する比は、それぞれ 0.97 および
1.01 であった。}

- 5) 桜田一郎：「高重合反応」，35 (1944) (工業化学会)
- 6) T. Alfrey, Jr., J. Bohrer, H. Mark: "Copolymerization",
15 (1952)
- 7) I. A. Arbuzova, V. N. Efremova: Vysokomol.
Soed., 2, 1586 (1960)
- 8) H. Cherdron, H. Okse, F. Korte: Makromol. Chem., 56,
179 (1962)

第4章 3-クロルメチル-3-アリルオキシメチル-オキセタンのラジカル重合

1. 緒 言

3-クロルメチル-3-アリルオキシメチル-オキセタン(CAO)はラジカル重合可能なアリル基とカチオン開環重合可能なオキセタン環をもち、段階重合可能なモノマーであると考えられる。

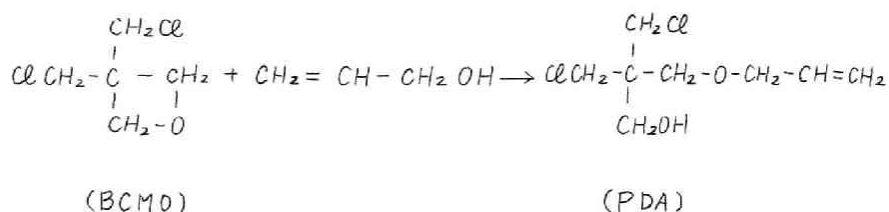
CAO に関してはその重合についても またモノマー合成についても全く報告されていないので、モノマーの合成および基礎的な重合実験からはじめた。

この章では CAO モノマーの合成 および過酸化ベンゾイル(BPO)などのラジカル開始剤を用いた重合について報告する。なおラジカル重合については熱力学的な検討をも加え またラジカル重合物の第2段階目のカチオン重合についても若干検討する。

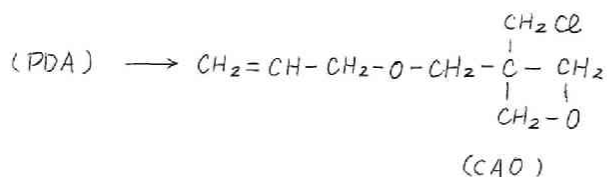
2. 実 験

2.1 CAOモノマーの合成

3,3-ビス(クロルメチル)-オキセタン(BCMO) 2.5 mol, アリルアルコール(AA) 8 mol, 濃硫酸 3 ml, およびヒドロキノン 3 g を還流冷却器をつけたフラスコ中で 窒素気流下 110~120℃に20時間加熱した。冷却後 系を炭酸ナトリウムで中和し、蒸留によって沸点 110℃/3.5 mmHg の中間体ペンタエリスリトールジクロライドモノアリルエーテル(PDA)を得た。収率は BCMO を基準にして約 40 % である。



PDA 1 mol に対して水酸化カリウム 1.2 mol のエタノール飽和溶液を攪拌下に室温で滴下した。滴下終了後、100°C で3~4時間還流下に加熱を続けた。生成した沈殿 (KCl) を分別後、蒸留により沸出 70~77°C / 4 mmHg の粗 CAO を得た。収率 65%。



粗 CAO は 15% 炭酸ナトリウム水溶液で洗浄後、窒素気中で減圧蒸留を2~3回くり返して精製した後、重合に供した。精製 CAO の沸出は 75°C / 5 mmHg, 70°C / 3.5 mmHg, 65°C / 2.5 mmHg, 屈折率は 1.462 (30°C) であり、また塩素含量 (Carius 法) 19.8% (計算値 20.07%), 不飽和結合含量 (Wijss 法) 5.4~5.5 mmol/g (計算値 5.66 mmol/g), 分子量 (ベンゼン溶液の水素降下法) 176.5 (計算値 176.65) であった。

2.2 重合および数平均分子量の測定

CAO および常法により精製した BPO または αα'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を常法で洗浄した重合管中に一定量入れ、ドライアイス・メタノールで深冷して窒素置換した後、脱気・熔封し、80±0.2°C で重合した。一定時間後に重合管を開封し、重合系を石油エーテル中に投入してポリマーを沈殿させた。つづいてベンゼン・石油エーテルで再沈殿を3回くり返して精製した後、50~60°C で減圧乾燥してポリマーを収得した。

本実験で得られたポリマーの平均重合度はきわめて低いため、再沈殿法によるポリマーの精製に際して低重合物の損失が多く生じるおそれがあるから、そのような損失を調べるために、次の実験を行なった。すなわち、BPOを用いた重合系を石油エーテルで沈殿させ、石油エーテル層を15%炭酸ナトリウム水溶液および純水で数回洗浄して開始剤分解物の安息香酸を除去した後、アルカリケン化を行ない、アルカリ消費量を測定した。低重合物が石油エーテル層に含まれるならば、末端の安息香酸エステルのためアルカリ消費が認められるはずである。(実際にBPOによるCAOポリマーは、かなり大きなアルカリ消費を示す。たとえば試料No. 90-オ2表一のポリマーのケン化価は106である)。しかし、その石油エーテル層のアルカリ消費量と、同じ条件下でのCAO-石油エーテル液についての空実験のアルカリ消費量との間には差異が認められなかった。したがって石油エーテル層への低重合物の損失はほとんどないことが確認された。

ポリマーの平均分子量はベンゼン溶液の氷点降下法によって測定した。なお得られたポリマーの平均分子量はきわめて小さいため、平均重合度および重合率は末端基を考慮して、各分子1個あたり1個の開始剤切片(ベンゾエート基またはブチロニトリル基)をもつと仮定して、実測値を補正した。

3 結果と考察

3.1 CAOのラジカル重合

開始剤としてBPOを用い、その初濃度 $[BPO]_0$ を 0.340 mol/l として、重合時間を変更した塊状重合の結果をオ1表に示す。重合率はほぼ10時間で限界に達し、BPO初濃度はかなり大きいにもかかわらず、限界重合率はかなり小さい。また平均重合度は重合経過に関係なくほぼ一定で、その値はきわめて小さい。

また、重合率が限界に達した後、系にさらにBPOを追加する

と重合は再び進行する。BPO を数回にわたって追加した場合の結果をオ2表に示す。この結果は、約10時間で重合率が限界に達

オ1表 CAOの80°Cでのラジカル重合(BPO)

{塊状, $[BPO]_0 = 0.340 \text{ mol/l}$ }

No.	重合時間(hr.)	重合率(%)	\bar{M}_n	\bar{P}_n
68	1.5	10.9	850	4.1
60	3	13.1	820	4.0
61	6	14.7	860	4.2
62	10	15.4	840	4.1
63	24	15.1	830	4.0
64	48	14.6	930	4.6
70	95	15.5	880	4.3

オ2表 CAOのBPO追加重合

塊状, 80°C

{10時間以上経過毎にBPOを追加
1回当りに添加するBPO: 0.340 mol/l }

No.	BPO添加回数	BPO添加総量(mol/l)	重合率(%)	\bar{M}_n	\bar{P}_n
63	1	0.340	15.1	830	4.0
88	2	0.680	31.7	790	3.8
89	3	1.020	46.2	800	3.8
90	4	1.360	58.6	830	4.0

するのは開始剤の消費にもとづくことを示すものである。

以上のような重合挙動は、酢酸アリルおよびアリルエチルエーテルなどのアリル化合物のラジカル重合において一般に認められている特徴的なものであり、それはアリルモノマーへの顕著な破壊的連鎖移動によって説明されている。

比較のため、開始剤としてAIBNを用いてBPOの場合と同様の実験を行ない、全重合経過を観察した。結果をオ3表に示す。

オ3表 CAOの80°Cでのラジカル重合(AIBN)
 {塊状, $[AIBN]_0 = 0.339 \text{ mol/l}$ }

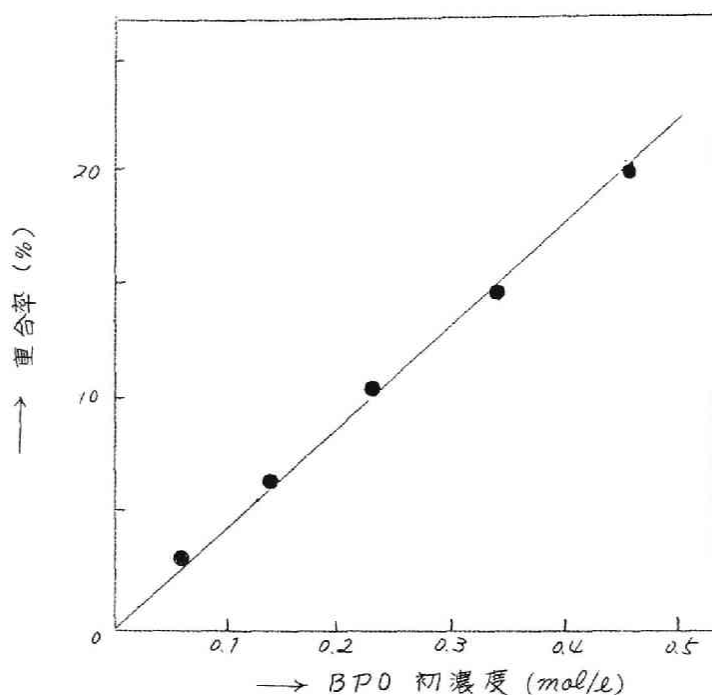
No.	重合時間(hr.)	重合率(%)	\bar{M}_n	\bar{P}_n
83	1.5	5.3	—	—
84	4	9.7	1250	6.7
85	10	12.0	1110	5.9
86	24	12.9	1060	5.6

平均重合度および24時間後の重合率は、BPOの場合と同様にきわめて小さい。

BPOを用いた重合で、限界重合率および生成ポリマーの重合度に及ぼす開始剤初濃度の影響を検討する目的で、重合時間15時間でBPO初濃度を種々変更して重合率(限界重合率と考えられる)およびポリマーの平均重合度を測定した。結果をオ4表に示す。BPO初濃度の増加とともに、重合率はほぼ直線的に増大し(オ1図)重合度は減少する傾向が認められる。

オ4表 BPO初濃度と重合率および重合度の関係
 {塊状, 80°C, 重合時間: 15 hr.}

No	$[BPO]_0 (\text{mol/l})$	重合率(%)	\bar{M}_n	\bar{P}_n
71	0.454	20.0	770	3.7
69	0.340	14.7	900	4.4
72	0.227	10.4	1040	5.2
73	0.136	6.5	1050	5.3
74	0.068	3.4	1330	6.8



オ1図 BPO初濃度と重合率の関係
(80°C 塊状重合)

3.2 重合の動力学

生成ポリマーの平均重合度がきわめて小さく、またかなり多量の開始剤を用いても限界重合率はきわめて小さいことは、他のアリル化合物のラジカル重合で認められているように¹⁾²⁾ CAOのラジカル重合でもモノマーへの破壊的連鎖移動がきわめて顕著であることを示すものであろう。したがって停止反応の中でラジカル相互の二分子的な停止反応が占める割合は小さいと考えられる。またアリルエチルエーテルのラジカル重合では、モノマーへの連鎖移動反応の中で有効的な移動反応の占める率はきわめて小さく、大部分が破壊的である²⁾ から、CAOのラジカル重合でもモノマーへの有効的な連鎖移動反応は無視してもよいと考えられる。それ故に CAOのラジカル重合においては簡単のため以下の5個の素

反応だけを考慮する。

(1) 開始剤Cが一分子的に分解¹⁾して、開始剤ラジカルR・を生成する反応

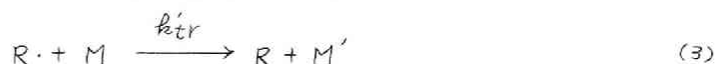


(2) R・とモノマーMとの重合開始反応



但しM・は生長ラジカルを表わす。

(3) R・のMへの破壊的連鎖移動反応



但しM'およびRはそれぞれ破壊的連鎖移動によって生じた安定なモノマーラジカルおよび失活した開始剤切片を表わす。

(4) M・とMとの通常の生長反応



(5) M・のMへの破壊的連鎖移動反応



但しPは不活性ポリマー分子を表わす。

R・およびM・について定常状態を考えると

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = 2k_d[C] - (k_i + k_{tr})[R\cdot][M] = 0 \quad (6)$$

$$\frac{d[M\cdot]}{dt} = k_i[R\cdot][M] - k_{tr}[M\cdot][M] = 0 \quad (7)$$

重量法では $M \rightarrow M'$ はモノマー消費として現われないと仮定すれば、

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_i[R\cdot][M] + k_p[M\cdot][M] \quad (8)$$

また 開始剤の分解は一分子的な反応であるとの仮定¹⁾ から

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_d [C] \quad (9)$$

となる。

(6)(7)(8)および(9)式より

$$\frac{d[M]}{dt} = K \frac{d[C]}{dt}, \quad \text{但し } K = \frac{2k_i}{k_i + k_{tr}} \left(1 + \frac{k_p}{k_{tr}}\right) \quad (10)$$

(10)式を t で積分すると、

$$[M]_0 - [M]_t = K ([C]_0 - [C]_t) \quad (11)$$

但し $[M]_0$, $[C]_0$, $[M]_t$, および $[C]_t$ はそれぞれモノマー初濃度 開始剤初濃度 t 時間後のモノマーおよび開始剤濃度を表わす。全開始剤が消費された後は $[C]_t = 0$, $[M]_t = [M]_\infty$ であるから したがって

$$\frac{[M]_0 - [M]_\infty}{[C]_0} = K \quad (12)$$

また、数平均重合度を \bar{P}_n とすれば、

$$\bar{P}_n = \frac{k_i [R\cdot] [M] + k_p [M\cdot] [M]}{k_{tr} [M\cdot] [M]} \quad (13)$$

(7) および (13) 式より

$$\bar{P}_n = 1 + k_p / k_{tr}$$

すなわち、重合が(1)~(5)のような動力学的機構で進行するならば BPO 初濃度 $[BPO]_0$ を変更しても $([M]_0 - [M]_\infty) / [BPO]_0 = K$ および \bar{P}_n の値は一定となるはずである。

オ4表の結果から計算した K および \bar{P}_n と $[BPO]_0$ の関係をオ5図に示す。 K の値は $[BPO]_0$ の増加にともない 大きな変化はないが、わずかながら減少の傾向がある。一方、 \bar{P}_n は $[BPO]_0$ の増加にともない、かなり減少する。この事実は何モノマーへの破

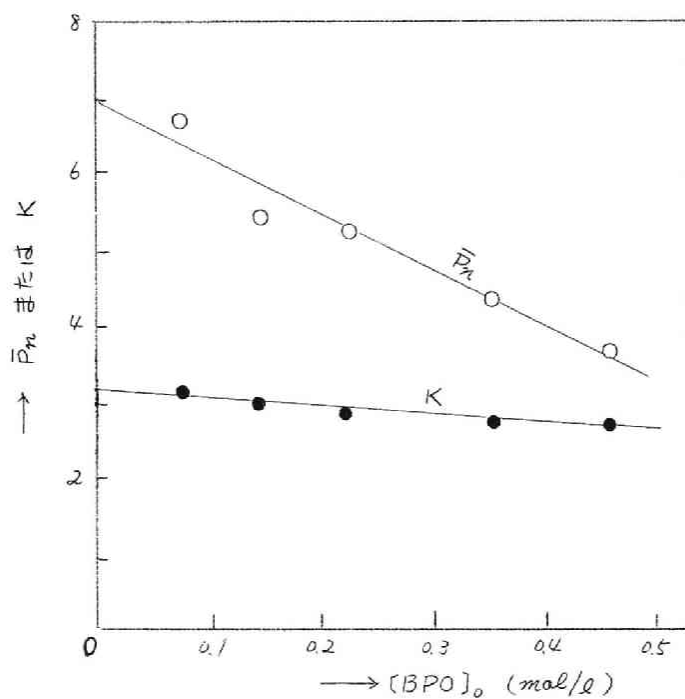


図2 [BPO]₀ と \bar{P}_n および K の関係

環的連鎖移動による停止以外に、開始剤濃度の大きい系ではラジカル相互の二分子停止も無視できない程度に起ることを示すと考えられる。また開始剤への連鎖移動も無視できないかもしれない。

開始剤濃度が十分小さければ、二分子停止も、また開始剤への連鎖移動も無視し得ると思われるので、図2で \bar{P}_n および K の値を $[BPO]_0 \rightarrow 0$ に外挿して求めると

$$K \doteq 3.2 \quad \bar{P}_n \doteq 7$$

となる。(14) 式より

$$\frac{k_p}{k_{tr}} = \bar{P}_n - 1 \doteq 6$$

(10), (14) 式より

$$\frac{k_i}{k_i + k_{tr}} = \frac{K}{2\bar{P}_n} \quad \therefore \frac{k_i}{k_{tr}} \doteq 0.30$$

結局 開始剤の分解によって生じたプライマリーラジカル $R\cdot$ は、モノマーを攻撃して開始反応 (2) を起こすよりも、むしろ破壊的連鎖移動反応 (3) を起こしやすい。 ($k_i/k_{tr} \doteq 0.3$)。一方生長ラジカル $M\cdot$ はモノマーに対して破壊的連鎖移動反応 (5) を起こすよりも、むしろ生長反応 (4) を起こしやすい。 ($k_p/k_{tr} \doteq 6$)。

3.3 ラジカル重合物の性状およびオ2段目のカチオン重合

CAO ラジカル重合物は粘稠な液体で、ベンゼン、アセトン、四塩化炭素およびメタノールなどの有機溶剤に可溶であり、石油エーテル、石油ベンジンおよび水に不溶である。Carius 法によりポリマー中の塩素含量を測定すると、実測値は末端基を考慮した計算値とほぼ一致する。(たとえば、試料 NO.71 のポリマーについて、実測値 15.7% に対して 計算値 16.9%) また Wijk 法により、ポリマー中の不飽和結合含量を測定すると、ほぼ 0.20 mmol/g であり、これからポリマー 1 分子当り平均 0.15 ~ 0.18 個の不飽和結合をもつことがわかる。この不飽和結合の生成機構は明らかではない。

ポリマーの赤外線吸収スペクトルにはオキセタン環にもとづく $980\text{ cm}^{-1}(S)$, $C-Cl$ にもとづく $720\text{ cm}^{-1}(S)$, 鎖状エーテルの 1100 cm^{-1} 付近 (S) の吸収のほかに、BPO によるポリマーには末端ベンゾエート基の $C=O$ および $C-O$ にもとづくと考えられる $1720(S)$ および $1270\text{ cm}^{-1}(S)$ などの吸収が顕著である。AIBN によるポリマーについて、 980 cm^{-1} および 720 cm^{-1} での吸光度の比 D_{980}/D_{720} は 2.10 であり、CAO モノマーについてのその値 2.09 と一致することから、重合中にはオキセタ

ン環はほとんど失なわれていないと推定される。なおBPO によるポリマーには末端ベンゾエート基にもとづく 720 cm^{-1} 付近の吸収のために D_{980}/D_{720} の比較は意味がない。

ラジカル重合物をベンゼンに溶解し (1.7 ~ 3.2 % 溶液)、これに室温で三フッ化ホウ素エーテラート ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) を微量添加すると、ポリマーは直ちに不溶化して沈澱してくる。 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ により、室温で 20 分間処理して得られた不溶性ポリマーと原ポリマーの赤外線吸収スペクトルを比較すると 処理によって 980 cm^{-1} (オキセタン環) の吸収がほとんど完全に消失して、かわりに 1100 cm^{-1} 付近 (鎖状エーテル) の吸収が著増する。このことから、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ によって側鎖のオキセタン環の開環重合 (オ2段目の重合) が容易に起こることが確認された。

4 結 論

CAO はラジカル開始剤により重合するが、得られたポリマーの重合度はきわめて低くまた多量の開始剤を用いても限界重合率は低い。このことからモノマーへの破壊的連鎖移動が顕著であることが推定された。重合の動力学的検討から 生長ラジカルおよび開始剤ラジカルの生長および開始反応速度定数とモノマーへの破壊的連鎖移動反応速度定数の比 k_p/k_{tr} および k_i/k_{tr} は、それぞれ6および0.3と求められた。ラジカル重合にはオキセタン環は関与せず、ラジカル重合物中にはモノマー中と同量のオキセタン環が存在する。ポリマー側鎖のオキセタン環は $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ できわめて容易に開環重合し、ポリマーは不溶化する。すなわち CAO はオ1段のラジカル重合およびオ2段のカチオン重合による段階重合の可能なモノマーである。

文 献

- 1) P. D. Bartlett, R. Altschul : J. Am. Chem. Soc., 67,
816 (1945)
- 2) 桜田一郎, 高橋儀作 : 高化, 11, 255, 384 (1954) ほか

第5章 3-クロルメチル-3-アリルオキシメチル- ル-オキセタンと二、三のビニルモノ マーとのラジカル共重合

1 緒 言

前章の3-クロルメチル-3-アリルオキシメチル-オキセタン(CAO)の単独ラジカル重合にひきつづいて、CAOモノマーと酢酸ビニル(VAc)、スチレン(St)および無水マレイン酸(MAH)との過酸化ベンゾイル(BPO)などのラジカル開始剤を用いた共重合を試みた。この章ではそれらのラジカル共重合および得られたコポリマーの性状、さらにまたコポリマーの第二段のカチオン重合性などについて簡単に検討する。

2 実 験

2.1 試 料

CAOモノマーは前章で述べた方法で合成および精製した。VAcは市販品を微量のα,α'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を加えて一部分重合させながら窒素気流下で蒸留した。Stは市販品を常法により洗浄および乾燥後、窒素気流下で減圧蒸留して精製した。MAHは市販品を精製したクロロホルムから再結晶を2回くり返した後、減圧乾燥した。BPOおよびAIBNは市販品を常法によって再結晶をくり返して精製した。重合溶媒(ベンゼンおよびジオキサン)は市販品を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、窒素気流中で蒸留して精製した。

2.2 CAOとVAcおよびStとのラジカル共重合

常法により洗浄した重合管中に所定量の CAO, VAcまたは St, ベンゼン, および BPO を加え ドライアイス・メタノールで深冷して窒素置換後 脱気および熔封して 65°C で重合した。一定時間後に重合系を石油エーテル中に投入してポリマーを沈殿させ、ベンゼン 石油エーテルで再沈殿をくり返して精製し、 60°C 以下で減圧乾燥してポリマーを収得した。

2.3 CAOとMAHとのラジカル共重合

重合管中に所定量の CAO, MAH, 溶媒, および BPO または AIBNを加え、ドライアイス・メタノールで深冷して常法により窒素置換および脱気後 熔封して 65°C で重合した。一定時間後に重合系をエーテル中に投入してポリマーを沈殿させ ジオキサン・エーテルで再沈殿を3回くり返して精製し、 40°C 以下で減圧乾燥した。

2.4 コポリマーの組成分析

各コポリマーの組成分析はセミミクロ Carius 法による塩素定量によって行なった。なお、CAO-MAH コポリマーについて、電導度滴定法による MAH 基の定量は困難であった。

2.5 粘度数の測定、その他

CAO-VAc コポリマーの粘度数は、濃度約 $0.4\text{g}/\text{dl}$ のベンゼン溶液について 30°C でオストフルド粘度計を用いて測定した。CAO-St コポリマーについては同様の方法で 25°C で測定した。また CAO-MAH コポリマーの粘度数は濃度約 $0.4\text{g}/\text{dl}$ のアセトン溶液について 30°C で測定した。

CAO-VAc コポリマーのアルカリケン化は次のように行なった。コポリマー試料 $0.1\sim 0.2\text{g}$ を約 30ml のメタノールに溶解または分散し、 $1/10\text{N}$ -NaOH メタノール溶液で滴定して酸価(ほとんどの)を求めた後 $1/2\text{N}$ -KOH メタノール溶液を 20ml 加えて3時間以

上加熱還流後、フェノールフタレインを用いて $\frac{1}{2}N-HCl$ 水溶液で滴定してケン化価を求めた。

また CAO-MAH コポリマー約 0.2g に 脱水および蒸留したメタノール約 30ml を加えて 8 時間以上加熱還流して MAH 基をマレイン酸モノメチル基に変え、つづいて純水約 100 ml を加え、フェノールフタレインを指示薬とし、 $\frac{1}{10}N-NaOH$ 水溶液で滴定して生成物中の酸含量を求めた。

3 結果と考察

3.1 CAO と VAc のラジカル共重合

仕込みモノマー組成を一定として重合時間を変更した場合（実験番号 No.92~97）、および重合時間を一定として仕込みモノマー組成を変更した場合（No.98~103）の結果を表 1 に示す。No.92~97 の結果から共重合は順調に進行することがわかる。また、No.98~103 から 仕込みモノマー混合物中の CAO 組成が増大するにしたがって 10 時間後の重合率およびポリマーの粘度数は共に低下することがわかる。これは CAO モノマーへの顕著な破壊的連鎖移動にもとづくものと推定される。

η_{sp}/C よりポリ酢酸ビニルに関する粘度分式量式¹⁾を借用して CAO-VAc コポリマーの平均重合度を推定すると

$$No.94: 40, \quad No.98: 110, \quad No.102: 11$$

となり、その重合度はかなり小さい。

No.98, 99, 94 および 100 の結果から積分法によりモノマー反応性比 r_{CAO} および r_{VAc} を求めると

$$\begin{cases} r_{CAO} = 0.22 \pm 0.01 \\ r_{VAc} = 1.36 \pm 0.01 \end{cases}$$

オ1表 CAO と VAc のラジカル共重合

{ 総モノマー濃度 50 vol. % のベンゼン溶液系, 65°C }
BPO初濃度: 0.0826 mol/l

No	モノマー組成 (モル分率)		重合 時間 (hr)	重合 率 (%)	ポリマー中 塩素含量 (%)	ポリマー組成 (モル分率)		重合率 (%)		η_{sp}/c (dl/g)
	CAO	VAc				CAO	VAc	CAO	VAc	
92	0.277	0.723	3	18.1	6.6	0.191	0.809	13.4	21.8	0.084
93	"	"	6	30.6	6.9	0.205	0.795	24.0	35.8	0.083
94	"	"	10	41.5	7.0	0.206	0.794	32.7	48.3	0.087
95	"	"	15	49.9	7.0	0.208	0.792	39.8	57.8	0.080
96	"	"	24	58.4	7.0	0.208	0.792	46.5	67.8	0.080
97	"	"	45	65.0	7.0	0.206	0.794	51.2	75.8	0.081
98	0.076	0.924	10	74.5	2.5	0.064	0.936	63.6	76.3	0.167
99	0.160	0.840	"	59.9	4.6	0.126	0.874	48.5	64.4	0.133
100	0.365	0.635	"	30.6	8.6	0.266	0.734	24.2	38.2	0.066
101	0.489	0.511	"	19.7	10.6	0.353	0.647	15.7	27.5	0.053
102	0.632	0.368	"	11.7	12.1	0.427	0.573	9.1	21.1	0.040
103	0.801	0.199	"	5.5	14.1	0.536	0.464	4.4	15.2	—

とみる。またこれらの値から VAc の $Q = 0.03$, $e = -0.3$ として²⁾
CAO の Alfrey - Price の $Q - e$ 値を計算すれば

$$\left\{ \begin{array}{l} Q = 0.030 \\ e = -1.40 \end{array} \right. \quad \text{および} \quad \left\{ \begin{array}{l} Q = 0.076 \\ e = +0.80 \end{array} \right.$$

の2組の解が得られる。

3.2 CAO-VAcコポリマーの性状およびそのカチオン重合

CAO-VAc コポリマーは、VAc 組成の大きいものは室温でガラス状であるが、CAO 組成が大きくなるにしたがい軟らかくなり CAOモル分率が 0.4 以上のコポリマーは室温で粘液状である。すべての組成のコポリマーはベンゼンおよびアセトンに可溶で、石油エーテルには不溶である。

CAO-VAc コポリマーをメタノール中で KOH によってケン化してケン化当量を測定すると、表 2 に示すように実測値 (SE_{obs}) は計算値 (SE_{calc}) とほぼ一致する。

表 2 CAO-VAc コポリマーのケン化

No.	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102
SE_{calc}^*	128	132	132	133	133	132	98	112	150	183	218
SE_{obs}^{**}	137	138	146	141	142	142	100	113	162	199	249
SE_{obs}/SE_{calc}	1.07	1.05	1.10	1.06	1.07	1.07	1.02	1.01	1.08	1.09	1.14

* コポリマーの塩素含量から計算したケン化当量計算値

** ケン化当量実測値

CAO-VAc コポリマーの赤外線吸収スペクトルには $1730\text{ cm}^{-1}(s)$ (エステル $C=O$), $1240\text{ cm}^{-1}(s)$ (エステル $C-O$), $1100\text{ cm}^{-1}(m)$

(鎖状エーテル), $980\text{ cm}^{-1}(m)$ (オキセタン環), および $720\text{ cm}^{-1}(m)$ (C-Cl) などの吸収が顕著である。

これらの事実から オキセタン環はラジカル重合反応ではほとんど失なわれていないで、共重合は通常のビニル重合的に進行していることが推定される。

CAO-VAc コポリマー (CAO モル分率 0.2) をベンゼンに溶解し、室温で三フッ化ホウ素エーテラート ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) を微量添加すると、ベンゼンおよびアセトンに不溶性になる。前章で述べたように、これはコポリマー側鎖のオキセタン環の開環重合 (オム段目の重合) にもとづくものであろう。

3.3 CAO と St のラジカル共重合

重合時間を 15 時間とし、モノマー仕込み組成を変更した共重合結果を表 3 に示す。モノマー混合物中の CAO 組成を増大してもポリマー中の CAO 組成はきわめて小さく、スチレンの単独重合性が高い。CAO の重合率はモノマー組成に無関係にほとんど 0 であるが St の重合率はモノマー混合物中の CAO 組成の増大にともない急激に減少する。なお ポリスチレンの粘度分子量式³⁾を借用してコポリマーの平均重合度を推定すると、

$$No. 135 : 250, \quad No. 139 : 90$$

となる。

No. 138 ~ 140 の結果から積分法によってモノマー反応性比を概算すると

$$r_{\text{CAO}} \approx 0, \quad r_{\text{St}} > 40$$

となる。St の $Q = 1.0$, $e = -0.8$ として、CAO-VAc の共重合結果から求めた CAO の $Q-e$ 値を用いて CAO-St 共重合のモノマ

オ3表 CAO と St のラジカル共重合

{ 総モノマー濃度 50 vol. % のベンゼン溶液系, 65°C }
 { BPO 初濃度: 0.0546 mol/l, 重合時間 15 hr. }

No	モノマー組成 (モル分率)		重合率 (%)	ポリマー中 塩素含量 (%)	ポリマー組成 (モル分率)		重合率 (%)		η_{sp}/C (dl/g)
	CAO	St			CAO	St	CAO	St	
135	0.093	0.907	51.5	0.0	0	1.000	0	60.4	0.195
136	0.192	0.808	41.9	0.1	0.003	0.997	0.6	58.6	0.171
137	0.417	0.583	25.4	0.2	0.006	0.994	0.4	55.6	0.133
138	0.545	0.455	17.0	0.5	0.015	0.985	0.6	50.2	0.114
139	0.682	0.318	9.5	0.9	0.027	0.973	0.5	42.1	0.093
140	0.835	0.165	3.3	2.3	0.069	0.931	0.4	27.6	—

一反応性比を計算すると

① CAO : $Q = 0.03$, $e = -1.4$ の場合

$$r_{CAO} \doteq 0.013, \quad r_{St} \doteq 53$$

② CAO : $Q = 0.02$, $e = +0.8$ の場合

$$r_{CAO} \doteq 0.006, \quad r_{St} \doteq 14$$

となるから、①の値の方が実験結果に一致する。したがって
 CAO の $Q - e$ 値は

$$Q = 0.03, \quad e = -1.4$$

と決定された。

CAO-Stコポリマーの性状は、CAO組成がきわめて小さいためか Stホモポリマーとほとんどかわらない。

3.4 CAOとMAHのラジカル共重合

仕込みモノマーのモル比を1:1として、種々の溶媒および開始剤を用いて共重合を試みた。結果をオ4表に示す。溶媒を用いずに80°Cで重合を行なった場合(No. 131)には重合は爆発的に進

オ4表 種々の条件下でのCAOとMAHのラジカル共重合
{仕込みモノマー：各系 CAO 2.20g, MAH 1.23g}

No.	開始剤	溶媒	重合温度 (°C)	重合時間 (hr)	重合率 (%)	ポリマー中の 塩素含量(%)
131*	BPO 35mg	なし	80	0.5	80<	—
141	" "	ジオキサン 3ml	65	5.0	50	—
178	" "	" "	"	4.0	45	11.2
142	AIBN 35mg	" "	"	5.0	40	10.8
179	" "	" "	"	4.0	35	11.1
143**	" "	ベンゼン 3ml	"	5.0	55	—
144	なし	ジオキサン 3ml	"	5.0	0	—

* 爆発的に重合が起こり 不溶性ポリマーが生成する。

** ポリマーは重合系から沈殿してくる。

行し 得られたポリマーは溶剤に不溶である。ジオキサンまたはベンゼンなどの溶媒を用いた 65°C での重合は、BPO または AIBN いずれの開始剤を用いても順調に進行し、ジオキサンなどに可溶のポリマーが得られる。(No. 178, 179, 143 など)。開始剤なしでは 65°C で5時間後にもポリマーは得られない (No. 144)。

ジオキサン溶液系で BPO を開始剤として用いた共重合の結果をオ5表に示す。仕込みモノマーモル比 1:1 の場合 (No. 145 ~ 149)、共重合はきわめて速やかに進行し、約 12 時間で MAH の重合率はほぼ 100 % に達する。一方ポリマー組成は重合経過に無関係に一定で CAO のモル分率はほぼ 0.4 である。重合時間を4時間で一定としてモノマー仕込み比を変更した場合 (No. 151 ~ 154 および 147) (オ1図に示すように) モノマー中の CAO 組成の増大にともなって MAH の重合率は単調に増大するが 一方 CAO の重合率は仕込みモル比 1:1 付近にピークがある。CAO の仕込みモル分率を増大するとポリマー中の CAO 組成はわずかながら増大する傾向があるが、大きな変化はなく、そのモル分率はほぼ 0.4 から 0.5 の間の値である。したがって CAO-MAH 系では交互共重合性が比較的大きいと推定される。CAO の $\text{C}=\text{C}$ 結合は電子供給性が大 ($e=-1.4$) であり 一方 MAH の $\text{C}=\text{C}$ 結合は電子受容性が大 (e 値は正の大きな値) であることによって良好な交互共重合性を説明することができる。ポリマーの粘度数は重合時間およびモノマー仕込み比の変化に関係なく ほぼ 0.07 dl/g で一定であり 重合度はかなり小さいと推定される。

オ5表 CAOとMAHのラジカル共重合（ジオキサン溶液系, 65°C）

{ 総モノマー濃度：1.148/1ml-ジオキサン
BPO初濃度：1.03 wt. %（総モノマーに対して） }

No.	モノマー組成 (モル分率)		重合 時間 (hr)	重合 率 (%)	ポリマー中 塩素含量 (%)	ポリマー組成 (モル分率)		重合率 (%)		η_{sp}/C (dl/g)
	CAO	MAH				CAO	MAH	CAO	MAH	
145	0.500	0.500	1	13.2	10.8	0.396	0.604	11.0	17.0	0.069
146	"	"	2	27.5	11.3	0.417	0.583	24.1	33.7	—
147	"	"	4	49.7	10.8	0.396	0.604	41.6	64.4	0.072
148	"	"	7	60.0	11.2	0.412	0.588	52.0	74.3	—
149	"	"	12.5	82.8	10.7	0.387	0.613	68.7	(108)	0.068
151	0.812	0.188	4	28.9	12.2	0.463	0.537	19.9	99.5	0.067
152	0.612	0.388	"	47.0	11.7	0.437	0.563	37.2	75.5	—
153	0.312	0.688	"	28.9	10.5	0.379	0.621	33.6	25.1	—
154	0.138	0.862	"	5.9	10.6	0.383	0.617	13.7	3.6	0.069

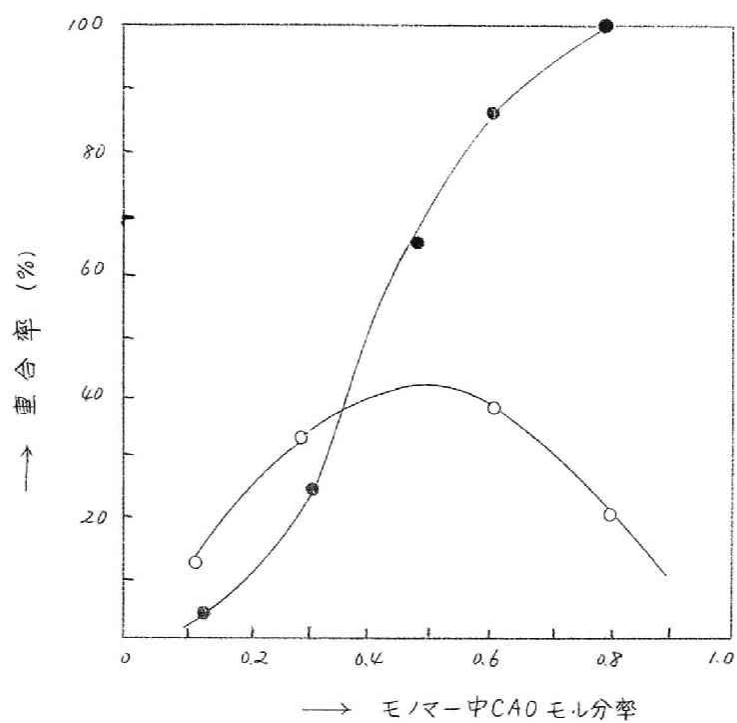


図1 仕込みモノマー組成と重合率の関係
 (CAO-MAH, ジオキサン溶液重合)
 (開始剤: BPO, 65°C, 4hr)
 ● MAH ○ CAO

3.5 CAO-MAHコポリマーの性状およびそのカチオン重合

CAO-MAH コポリマーは無色の固体で、250°Cでも軟化しない。また、アセトン、テトラヒドロフランおよびジオキサンなどの溶剤に可溶であり、ベンゼン、エーテルおよび石油エーテルなどには不溶である。

コポリマーは冷時ではメタノールに不溶であるが、メタノール中で加熱還流すると徐々に溶解し、約3時間後には完全に溶解する。これはコポリマー中のMAH基がモノメチルエステル化されるためと考えられる。8時間以上還流を続けた後、そのメタノール溶液をNaOH水溶液で中和滴定を行なうと、酸含量(原試料1gあたりに生成した酸の量)はオ6表に示すように2.9~3.2 mmol/gとなり、MAH基がすべてマレイン酸モノメチル基に変化したと

オ6表 CAO-MAHコポリマーのモノメチルエステル化物
の酸含量(AC)

{ エステル化条件 : CAO-MAHコポリマーを多量の
メタノール中で還流下に8.5 hr.加熱 }

NO.	145	146	147	148	149	151	152	153
AC _{obs} * (mmol/g)	3.06	3.15	3.00	3.01	2.93	3.12	3.00	3.16
AC _{calc} ** (mmol/g)	4.72	4.44	4.72	4.50	4.74	4.00	4.25	4.85
AC _{obs} /AC _{calc}	0.65	0.71	0.64	0.67	0.62	0.78	0.71	0.65

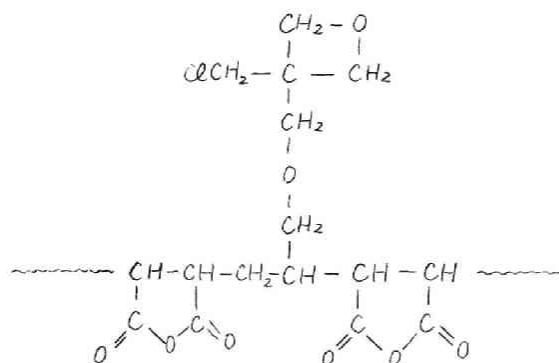
* CAO-MAH コポリマー 原試料 1g あたりに生成した酸の量
(mmol)

** CAO-MAH コポリマー 原試料の塩素含量から計算した AC
計算値

仮定して塩素定量値から計算した計算値の62~78%の値である。
加熱還流時間をそれ以上に延長しても不要であり、実測値が計算

値よりかなり小さい原因は明らかでない。

コポリマーの赤外線吸収スペクトルには $1850(\text{S})$, $1780(\text{S})$ および $1220\text{ cm}^{-1}(\text{S})$ (以上5員環状酸無水物), $980\text{ cm}^{-1}(\text{m})$ (オキセタン環), $725\text{ cm}^{-1}(\text{m})$ ($\text{C}-\text{Cl}$), および $1100\text{ cm}^{-1}(\text{S})$ (鎖状エーテル)などの吸収が顕著である。したがってコポリマーの大部分は下記の構造をもつものと推定される。



コポリマーをジオキサンに溶解し(約10%), 室温で $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ を微量添加すると直ちに不溶物が沈澱しはじめ 約3時間後にはジオキサンに可溶物は全く存在しなくなる。この不溶化は側鎖のオキセタン環の開環重合(オス段目の重合)にもとづくと考えられる。

4. 結 論

CAO と VAc は容易にラジカル共重合し、 65°C でのモノマー反応性比は $r_{\text{CAO}} = 0.22 \pm 0.01$ および $r_{\text{VAc}} = 1.36 \pm 0.01$ である。 CAO と St の系では St の単独重合性が大きく、ラジカル共重合は困難である。 CAO と MAH のラジカル共重合はきわめて容易に進行し、交互共重合性が比較的良好である。以上の結果より CAO の $Q-e$ 値は $Q = 0.030$ および $e = -1.40$ と計算された。 $\text{CAO}-\text{VAc}$ および $\text{CAO}-\text{MAH}$ コポリマーは $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ によるオス段目の重合によって不溶性のポリマーとなる。

文 献

- 1) 桜田一郎編 : 「酢酸ビニル樹脂」, 121 (1962)

(高分子化学刊行会);

$$\{[\eta] = \eta_{sp}/c \times N / (\eta_{sp} + N)$$

$$N = 5.244 \log(\eta_{sp} + 4) - 0.65$$

および

$$\{[\eta] = K' P^{\alpha}, K' = 891 \times 10^{-3}, \alpha = 0.62\}$$

- 2) 桜田一郎編 : 「酢酸ビニル樹脂」, 97 (1962)

(高分子化学刊行会)

- 3) 日本化学会編 : 「化学便覧」, 1244 (1960), (丸善);

$$\{K = 1.13 \times 10^{-4}, \alpha = 0.73, \beta' = 0.35\}$$

第6章 3-クロルメチル-3-アリルオキシ メチル-オキシセタンのカチオン開 環重合

1 緒 言

オ4章およびオ5章で述べた3-クロルメチル-3-アリルオキシメチル-オキシセタン(CAO)のラジカル重合にひきつづいて、CAOモノマーのカチオン触媒による開環重合を試みた。

一般にオキシセタン類の開環重合については、3,3-ビス(クロルメチル)オキシセタン(BCMO)の開環重合など数多くの研究が報告されており¹⁾、これらのオキシセタン化合物は三フッ化ホウ素エーテラート($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$)などのカチオン触媒によって容易に開環重合し、高重合体を生成することが知られている。しかしオ4章で述べたように、CAOの開環重合についての報告は全く見当たらない。

この章では $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ による CAO の単独開環重合、および CAO とテトラヒドロフラン(THF)との開環共重合について、その重合挙動および得られたポリマーの性状を検討する。さらにまた CAO-THF 開環共重合物について、側鎖の二重結合と酢酸ビニル(VAc)とのラジカル共重合(オ2段目の重合)を試み、コポリマー側鎖の二重結合のラジカル重合性についても若干検討を加える。

2 実 験

2.1 試 料

CAOモノマーはオ4章に述べた方法で合成、精製した。THF

モノマーは市販品を金属ナトリウム上で還流脱水し、窒素気流中で蒸留して精製した。VAcモノマーは市販品を微量のアゾビスイソブチロニトリルを加えて一部分重合させながら窒素気流中で蒸留した。 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ は市販品を窒素気流中で蒸留した。過酸化ベンゾイル(BPO)は常法により再結晶(クロロホルム・メタノールより)をくり返して精製した。重合に用いた溶媒はすべて常法により精製した。

2.2 単独開環重合

ダブルキャップ付 20 ml 三角フラスコ中に所定量の CAO モノマーおよび溶媒を混合し、ドライアイス・メタノール中で深冷下に所定量の $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ をダブルキャップを通して添加後 0°C に昇温した。所定時間後、重合系にアンモニア入メタノールを添加して重合を停止し、溶媒を蒸発除去した後アセトンに溶解し、メタノール・水で再沈殿を5回くり返してポリマーを精製し、 40°C 以下で恒量になるまで減圧乾燥した。

2.3 CAOとTHFの開環共重合

単独開環重合と全く同様の方法で、ダブルキャップ付 20 ml 三角フラスコ中に CAO および THF モノマーを混合し、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ を触媒として 0°C で開環共重合を行なった。得られたコポリマーはアセトン・ジオキサンに溶解し、メタノール・水を加えて再沈殿をくり返して精製後、 40°C 以下で減圧乾燥した。

2.4 ポリマーの分析など

CAO-THF コポリマーの組成はセミミクロ *Carius* 法による塩素分析で求めた。

ホモポリマーおよびコポリマー中の二重結合含量 (D_{obs}) は *Wijz* 法により定量した。なお、コポリマーについては塩素分析値から二重結合含量計算値 (D_{calc}) を計算して求め D_{obs} と比

較した。

ポリマーの溶液粘度は約 0.4 g/dl のベンゼン溶液について 30°C でオストワルド粘度計を用いて測定した。

2.5 CAO-THFコポリマーと VAc の共重合

所定量の CAO-THF コポリマー (試料 No. 243) のベンゼン溶液と VAc モノマーおよび BPO を混合し、真空封管中 65°C で 3~5 時間重合した。反応後の重合系はいずれもゲル化しているので、ベンゼンによる膨潤と石油エーテルによる脱膨潤を 5 回くり返して精製し、続いて 40°C 以下で恒量になるまで減圧乾燥した。

得られた CAO-THF-VAc コポリマー約 0.2 g をベンゼン 25 ml で膨潤させ、 $1/10 \text{ N-NaOH}$ メタノール溶液で酸価 (ほとんど 0) を測定後、 $1/2 \text{ N-KOH}$ メタノール溶液 20 ml を加えて 4 時間還流し $1/2 \text{ N-HCl}$ で過剰のアルカリを滴定してケン化価を求め、ケン化価より組成を計算した。なお、還流時間を 3, 4, 5 時間と変更してもケン化価は変わらないことを確認し、また CAO-THF コポリマーについて同条件下で空実験を行ない、アルカリ消費のないことをも確認した。ポリマー中の残存二重結合含量の定量は *Wijaya* 法によって行なった。

CAO-THF コポリマー (プレポリマー) 中の二重結合の反応率 (C_1) および VAc モノマーの反応率 (C_2) をこれらの分析値より次式にしたがって計算した。

$$C_1 = \left\{ 1 - \frac{1000 \times \text{生成ポリマー中二重結合含量}}{(1000 - 86.1 \times \text{エステル含量}) \times \text{プレポリマー中二重結合含量}} \right\} \times 100 (\%)$$

$$C_2 = \frac{86.1 \times \text{エステル含量} \times \text{ポリマー収量}}{1000 \times \text{仕込み VAc モノマー量}} \times 100 (\%)$$

ここでエステル含量とは得られたコポリマー 1 g 中のエステル結合のミリモル数 (mmol/g) であり、ケン化価より算出した。

3. 結果と考察

3.1 CAOの単独閉環重合

二塩化エチレンおよび塩化メチレンを溶媒とした重合および無溶媒での重合の結果をオ1表に示す。

オ1表 種々の溶媒中での CAO の閉環重合

$\left\{ \begin{array}{l} \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 \text{ 初濃度: } 4.24 \text{ mol } \% \text{ (CAO に対して)} \\ 0^\circ\text{C}, 21 \text{ hr.} \end{array} \right\}$

No.	仕 込 み 量		重 合 率 (%)	ポリマー中二重結合含量 D_{obs} (mmol/g)
	CAO (ml)	溶 媒 (ml)		
213	3.0	二塩化エチレン 3.0	89.4	5.56
214	"	塩化メチレン 6.0	87.9	5.58
215	"	" 3.0	85.7	5.57
216	"	なし	87.0	5.59

(Cf.) CAO モノマー の二重結合含量 (計算値): $D_{\text{calc}} = 5.66 \text{ mmol/g}$

二塩化エチレンおよび塩化メチレンいずれの溶媒を用いても、また無溶媒でも 0°C で 21 時間で重合率はほぼ 90% に達し、また得られたポリマーの二重結合含量はいずれもほぼ 5.6 mmol/g 程度であり、CAO モノマーの二重結合含量 (計算値 D_{calc}) 5.66 mmol/g によく一致する。

塩化メチレン中での重合についてモノマー濃度などを一定として重合時間を変更した場合 および他の条件は一定にしてモノマー濃度を変更した場合に得られた結果をオ2表およびオ3表に示す。

オ2表から重合はきわめて順調に進行し、この条件下ではほぼ

オ2表 塩化メチレン中でのCAOの開環重合(重合時間の影響)

{0°C, モノマー初濃度: 50 vol.%, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 初濃度: 0.066 mol/l}

No.	重合時間 (hr.)	重合率 (%)	二重結合含量 Dobs (mmol/g)
218	0.5	40.6	5.50
219	1.0	71.5	5.58
220	2.0	81.8	5.55
224	4.0	86.0	5.56
221	5.0	90.0	5.61
222	10.0	90.6	5.56

(cf.) $D_{\text{calc}} = 5.66 \text{ mmol/g}$

オ3表 塩化メチレン中でのCAOの開環重合(モノマー初濃度の影響)

{ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 初濃度: 0.066 mol/l 0°C, 4hr}

No	モノマー初濃度 (vol. %)	重合率 (%)	二重結合含量 Dobs (mmol/g)
223	83.4	82.9	5.58
224	50.0	86.0	5.56
225	33.3	83.2	5.59
226	22.2	79.5	5.58
227	16.7	74.5	5.61

(cf.) $D_{\text{calc}} = 5.66 \text{ mmol/g}$

5時間で重合率は90%に達することがわかる。また得られたポリマーのDobsは重合経過に無関係に5.5~5.6 mmol/gで一定であり、CAOモノマーの二重結合含量(計算値 D_{calc})5.66 mmol/gと実験誤差の範囲内で一致している。オ3表からモノマー濃度の減少にしたがって4時間後の重合率は低下するが減少の程度は顕著ではない。また得られたポリマーのDobsはモノマー濃度に

無関係で CAO モノマーの値にきわめて近い。

以上の結果のように、重合溶媒、モノマー濃度および重合時間に全く無関係に、得られたポリマーの二重結合含量が一定でほぼ CAO モノマーの値に等しい事実は、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ を用いた 0°C での重合では アリル基は重合に全く無関係で、オキセタン環の開環重合のみが選択的に起こり 橋かけポリマーや環化ポリマーの生じないことを示している。また後で述べるように 得られたポリマーがいずれも種々の有機溶剤に可溶である事実も橋かけポリマーの生じていないことを示す。

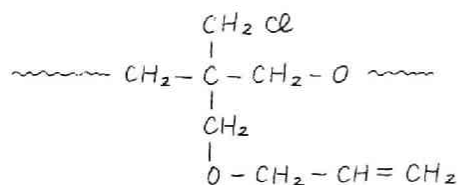
3.2 CAO単独開環重合物の性状およびそのラジカル重合性

得られたポリマーは無色透明の粘稠な液体でアセトン、ベンゼン、石油ベンジンおよび四塩化炭素などに可溶で、メタノールに難溶、水に不溶である。

ポリマー（試料 No. 221）のベンゼン溶液粘度は $\eta_{sp}/C = 0.35$ であり、ポリマーの重合度は比較的高いと推定される。ポリマー中の塩素含量を *Carus* 法で測定すると $18.6 \sim 19.1 \text{ wt. \%}$ であり、計算値 20.1 wt. \% よりわずかに低い値であるが、この結果のみでは重合中の脱塩素の機構は推定しにくい。

ポリマーの赤外線吸収スペクトルには $1100 \text{ cm}^{-1}(\text{s})$ （鎖状エーテル）、 $2850 \sim 2950 \text{ cm}^{-1}(\text{s})$ （ $-\text{CH}_2-$ ）、 $730 \text{ cm}^{-1}(\text{s})$ （ $\text{C}-\text{Cl}$ ）、 $1640 \text{ cm}^{-1}(\text{m})$ （ $\text{C}=\text{C}$ ）などの吸収が顕著であり、CAOモノマーに認められる 980 cm^{-1} （オキセタン環）の吸収は消失している。

以上の結果からポリマーは下記のような構造をもつと推定される。:



ポリマーは上に述べたように、得られた当初は多くの有機溶剤に可溶であるが、これを室温でも空気中で2~3週間放置すると表面から徐々に不溶化する。また空気中で65°Cに加熱すると約2時間でアセトンなどの有機溶剤に全く不溶となる。BPOを微量添加すると不溶化は促進される。このような不溶化はポリマー側鎖のアリル二重結合のオ2段目の重合にもとづくものと推定される。

3.3 CAOとTHFの開環共重合

仕込みモノマー組成などを一定とし、重合時間を変更した場合、および重合時間などを一定とし仕込みモノマー組成を変更した場合の結果をオ4表に示す。

オ4表 CAOとTHFの開環共重合

{ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 初濃度: $0.158 \text{ mol/l } 0^\circ\text{C}$ }

No.	モノマー組成 (mol %)		重合 時間 (hr)	重合 率 (%)	ポリマー 塩素 含量 (wt. %)	ポリマー組成 (mol %)		重合率 (%)		二重結合含量D (mmol/g)			η_{sp}/c (dl/g)
	CAO	THF				CAO	THF	CAO	THF	Dobs	Dcalc	$\frac{Dobs}{Dcalc}$	
238	25.3	74.7	5	58.4	9.8	30.8	69.2	67.0	51.3	3.16	2.94	1.07	0.925
243	"	"	10	70.5	9.7	30.3	69.7	80.0	62.7	3.10	2.92	1.06	0.985
242	"	"	24	74.2	9.5	29.4	70.6	82.5	67.3	3.01	2.86	1.05	1.040
244	67.1	32.9	2	78.5	15.4	64.9	35.1	77.2	85.3	4.86	4.63	1.05	0.269
245	43.4	56.6	"	66.1	13.2	49.0	51.0	71.2	56.6	4.16	3.97	1.05	0.592
246	25.3	74.7	"	34.6	10.2	32.6	67.4	41.3	29.1	3.42	3.07	1.11	0.689
247	11.3	88.7	"	8.1	6.5	17.8	82.2	11.7	6.9	2.38	1.96	1.21	0.556
248	5.4	94.6	"	1.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—

No. 246, 238, 243 および 242 の結果から、共重合は順調に進行することがわかる。No. 244~248 から仕込みモノマー混合物中のTHF組成が大きくなるにしたがい、2時間後の重合率が急激

に減少することがわかるが、オキセタン環に比較してTHF環が開環重合性の低いことにもとづくと考えられる。

コポリマーの比粘度は重合時間の増加と共に増大し、またTHF組成の増大と共に増大の傾向がある。

D_{obs}/D_{calc} の値は1.0~1.2で実測値は計算値に比較してわずかに大きい値となっている。仕込みモノマー組成一定の場合、重合率が低く η_{sp}/C の値の小さいポリマーほど D_{obs}/D_{calc} の値は大きく、高重合率で η_{sp}/C が大きくなるにしたがってその値は1に近くなる。また重合時間一定で仕込みモノマー組成を変更した場合、THF組成が大きくなるにしたがい、その値は大きくなる。これはCAOユニットの側鎖のアリル二重結合とは別の二重結合が重合中に生成し、重合度の低いポリマーあるいはTHF組成の大きいポリマーほど、全二重結合中のそのような二重結合の割合が大きいことを示すものであろう。以上の事実からそのような二重結合はポリマー末端のTHFユニットに隣接したものと推定できるが、その生成機構は明らかではない。

表4のNo.238, 242, 243 および246の結果から桜田法²⁾によってCAOとTHFに関するモノマー反応性比を計算すると、

$$r_{CAO} = 1.55 \pm 0.15, \quad r_{THF} = 0.66 \pm 0.02$$

となり またNo.245~247の結果から積分法³⁾によってそれらと計算すると

$$r_{CAO} = 1.25 \pm 0.05, \quad r_{THF} = 0.54 \pm 0.02$$

となり、両者はほぼ一致する。これらの値の平均をとると、

$$r_{CAO} \doteq 1.40, \quad r_{THF} \doteq 0.60, \quad r_{CAO} \cdot r_{THF} \doteq 0.84$$

となる。

3.4 CAO-THF開環共重合物の性状、その他

THF組成の大きいコポリマーは室温で固体であるがTHF組成が80 mol. %以下のコポリマーは無色透明で粘稠な液体である。またいずれのコポリマーもジオキサン、アセトン、ベンゼンおよ

ひ石油エーテルなどの有機溶剤に可溶であり、メタノールおよび水には不溶である。

コポリマーの赤外線吸収スペクトルには $2850 \sim 2950 \text{ cm}^{-1}$ (s) ($-\text{CH}_2-$)、 1100 cm^{-1} (s) (鎖状エーテル)、および 730 cm^{-1} (m) (C-Cl) の吸収が顕著であり、 1640 cm^{-1} (w) (C=C) の吸収も認められる。

コポリマーに BPO を微量加えて空気中で $60 \sim 65^\circ\text{C}$ に加熱すると約 2 時間で有機溶剤に不溶となる。これはコポリマー側鎖の二重結合のオ 2 段目の重合にもとづくと考えられる。

3.5 ポリマー側鎖のアリル二重結合のラジカル重合性

上述のように、得られたポリマー（ホモポリマーおよびコポリマー）は側鎖に多量のアリル二重結合をもっており、オ 2 段目のラジカル重合が可能であることが示された。このようなポリマー側鎖のアリル二重結合のラジカル重合性を CAO モノマーのそれと比較するために、CAO-THF コポリマーのベンゼン溶液（二重結合濃度 0.177 mol/l ）に約 $10 \text{ mol } \%$ （二重結合に対して）のアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）を加え真空封管中で 65°C に加熱して Wigg 法によって二重結合の消失量を測定したが、4.5 時間後にも二重結合の消失は全く認められなかった。CAO モノマーについても全く同じ条件下で同様の実験を行なったが、4.5 時間後でも二重結合の消失は全く認められない。AIBN は 65°C 5 時間で約 35% 分解する⁴⁾と考えられるから、これらのポリマー側鎖および CAO モノマーのアリル二重結合の低濃度でのベンゼン溶液重合ではいずれも開始剤効率が 0 となる。モノマー濃度を減少すると開始剤効率が急激に低下する現象は酢酸アリルの BPO による溶液重合でも認められている。⁵⁾

以上のように単独重合ではラジカル重合性の比較が困難であるので、CAO-THF コポリマーと他のビニルモノマーとの共重合

を試み、ポリマー側鎖のアリル二重結合のラジカル重合性を検討した。コモノマーとしてはアリル基との共重合性が比較的良好である VAc を用いた。仕込みの THF-CAO コポリマーと VAc モノマーの割合を変更した結果をオ 5 表に示す。

オ 5 表 CAO-THF コポリマーと VAc のラジカル共重合

{ BPO 初濃度 : 0.036 mol/l , 65°C
重合時間 : 3 hr. (No. 269~272), 5 hr. (No. 268) }

No.		268	269	270	271	272
仕 込 量	CAO-THF コポリマー (g)	1.461	1.161	1.004	0.565	0.324
	VAc モノマー (g)	0.279	0.931	1.862	3.724	4.655
	ベンゼン (ml)	6.23	5.37	4.91	3.71	2.94
ポリマー収量 (g)		1.151	1.156	1.384	2.368	3.119
ポリマー中エステル含量 (mmol/g)		0.18	1.05	4.25	8.51	9.81
ポリマー中二重結合含量 (mmol/g)		2.94	2.41	1.65	0.46	0.19
二 重 結 合 反 応 率	CAO-THF コポリマー (%)	3.6	14.5	16.2	44.6	60.4
	VAc (%)	6.5	11.2	27.2	46.6	56.6
f *		0.417	0.750	0.875	0.962	0.982
F **		0.567	0.700	0.922	0.962	0.981

* 仕込み全二重結合中 VAc モル分率

** 反応した全二重結合中 VAc モル分率

二重結合反応率が高い系ではベンゼンに可溶のポリマーは存在しないから、CAO-THF コポリマーの二重結合と VAc が共重合したことは明らかである。なお、二重結合反応率の小さい系 (No. 268, 269) ではベンゼン・石油エーテルに可溶物がわずかながら存在し、生成ポリマー精製時に少量の損失があると考えられるので、これらの結果からは定性的な議論にとどめる。

オ 5 表によれば、仕込みの VAc モル分率 (f) が大きくなるにしたがい、3 時間後の CAO-THF コポリマーおよび VAc モノマーの二重結合反応率は共に急激に増大する。CAO モノマーと VAc モノ

マーのラジカル共重合の場合（オ5章）にも同様な傾向が認められ、アリル基への顕著な破壊的連鎖移動により CAOモノマーの重合性がきわめて低いためと説明された。上の結果はポリマー側鎖に含まれるアリル基も CAOモノマーのアリル基と同様に重合性が低いことを示している。

しかし No.272では CAO-THF コポリマー中の二重結合の反応率が 60% にも達しており、またオ5章で述べた CAOモノマーと VAcモノマーとのラジカル共重合の結果と比較しても、ポリマー側鎖に存在するアリル二重結合はモノマー中のそれに比較して反応性が劣るものではない。たとえば No.269 の実験に比較的近い条件下（CAO モル分率 0.277、総モノマー濃度 50 vol.% のベンゼン溶液系、65°C、3時間）での CAOモノマーと VAcモノマーとの共重合の場合 0.083 mol/l の BPO を用いても CAO および VAc の重合率はそれぞれ 13.4% および 21.8% である。

なお、オ5表の結果より両種の二重結合に関するモノマー反応性比の算出を積分法によって試みたが、精製時のポリマーの損失および共重合系のゲル化などによる実験精度の低下のためか満足すべき結果は得られなかった。

4 結 論

CAOは $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ により容易に単独開環重合または THF と開環共重合し比較的高重合度の可溶性ポリマーを生成する。CAOモノマー中のアリル基はその重合に関与せず、生成ポリマーには計算値とほぼ同量の二重結合が存在する。CAOと THF の共重合結果から計算したモノマー反応性比は $r_{\text{CAO}} \div 1.40$ および $r_{\text{THF}} \div 0.60$ である。CAO 単独開環重合物および CAO-THF 開環共重合物はいずれもオ2段目のラジカル重合によって不溶化する。すなわち CAO はオ1段カテオン重合およびオ2段ラジカル重合による段階重合可能なモノマーである。CAO-THF 開環共重合物の側鎖

のアリル二重結合はCAOモノマー中のそれに比較してラジカル重合性は劣らない。

文 献

- 1) A. C. Farthing, J. W. Reynolds : J Polymer Sci.,
12, 503 (1954)

A. C. Farthing : J. Chem. Soc., 3648 (1955)

神原 周, 旗野昌弘, : 工化, 61, 904 (1958)

ほか

- 2) 桜田一郎, 「高重合反応」 35 (1944) (工業化学会)
- 3) T. Alfrey, Jr., J. Bohrer, H. Mark : "Copolymerization",
15 (1952)
- 4) J. C. Bevington : "Radical Polymerization", 21 (1961)
(Academic Press)
 $\{k_d = 1.58 \times 10^{15} \exp(-30.8 \text{ Kcal/RT}) \text{ sec}^{-1}\}$
- 5) 桜田一郎, 高橋儀作 : 高化, 14, 156 (1957)

第7章 アリルグリシルエーテルのラジカル 重合

1. 緒 言

アリルグリシルエーテル (AGE) は、ラジカル重合可能なアリル基と、カチオン融媒などによる開環重合の可能なエポキシ環をもち、段階重合可能なモノマーであると考えられる。

AGE のラジカル重合については、メタクリル酸メチルとの共重合に関して Sorokin らの報告¹⁾があるにすぎず、段階重合の立場からの研究は見当らない。

この章では過酸化ベンゾイル (BPO) またはアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を用いた AGE の単独重合および酢酸ビニル (VAc) との共重合について検討し、また、得られたポリマーの側鎖のエポキシ環の三フッ化ホウ素エーテラート ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) による開環重合についても検討を加える。

2. 実 験

2.1 試 料

AGE モノマーは市販品を 1% 炭酸ナトリウム水溶液で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、窒素気流中で減圧蒸留して精製した。BPO および AIBN は常法により再結晶法によって精製した。VAc モノマーは市販品に微量の AIBN を加えて、窒素気流中で一部重合させながら蒸留して精製した。重合溶媒 (ベンゼン、トルエン、ジクロルエタンおよびジオキサンなど) は市販品をドライライト上で乾燥後、窒素気流中で蒸留して精製した。 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ は市販品を窒素気流中で蒸留して精製した。

2.2 AGE の単独ラジカル重合

常法により洗浄した重合管に所定量の AGE モノマーおよび BPO または AIBN を加え、窒素置換後、脱気・熔封して 80°C で重合した。所定時間後開封して、系を石油エーテル中に投入してポリマーを沈殿させ、ベンゼン・石油エーテルで再沈殿を2回くり返して精製後、 40°C 以下で恒量になるまで減圧乾燥した。

ポリマーの平均分子量はベンゼンの氷点降下法によって測定した。なお、ポリマーの平均分子量はきわめて低いため、片末端にベンゾエート基またはブチロニトリル基をもつと仮定してポリマー収量を補正して重合率を求めた。ポリマーのエポキシ含量 (E_{obs}) は HCl-ピリジン法²⁾ (ポリマーを 0.2N-HCl ピリジン溶液に溶解し、約 1 時間還流後、 $1/10\text{N-NaOH}$ でフェノールフタレインを用いて滴定して塩酸の消費量を測定) によって定量した。

2.3 AGE と VAc のラジカル共重合

重合管中に所定量の AGE, VAc, ベンゼンおよび BPO または AIBN を混合し、2.2 で述べたと全く同様にして、 65°C で重合を行ない、ポリマーを収得した。

得られたコポリマーをメタノールに溶解し、 $1/10\text{N-NaOH}$ メタノール溶液で滴定して酸価 (ほとんど 0) を求めた後、 $1/2\text{N-KOH}$ メタノール溶液を加えて 3.5 時間還流し、冷却後フェノールフタレインを用いて $1/2\text{N-HCl}$ 水溶液で滴定してケン化価を求め、コポリマー組成を決定した。コポリマーのエポキシ含量は、ホモポリマーの場合と同様に HCl-ピリジン法によって定量した。

2.4 ラジカル重合物側鎖のエポキシ環の開環重合反応

ラジカル重合によって得られた AGE ホモポリマーまたは AGE-VAc コポリマーのトルエン溶液またはジオキサン溶液を 300 ml 共栓付三角フラスコに入れ、窒素置換し一定温度で所定量の $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ のトルエンまたはジオキサン溶液を添加した。所定時間後

に HCl-ピリジン溶液を加えて反応を停止し、同時に HCl-ピリジン法で残存エポキシ量を測定した。種々の反応時間での測定から、エポキシ環の開環反応を追跡した。比較のために AGE モノマーについても同様の実験を行なった。

3. 結果と考察

3.1 AGE の単独ラジカル重合

開始剤に BPO を用いた AGE の単独重合の結果をオ1表に示す。モノマーに対して約 3 mol % もの多量の BPO を用いたに

オ1表 AGE の単独ラジカル重合

{ 80°C, BPO 初濃度: モノマーに対して
3.37 mol % }

No.	重合時間 (hr)	重合率 (%)	エポキシ含量 E_{obs} (mmol/g)	\bar{M}_n
302	1	4.0	6.01	—
303	3	8.1	5.84	860
304	7	9.6	5.85	910
305	15	10.4	5.76	890
307	24	10.2	5.78	940

にもかかわらず、重合率は約 10% よりも大きくならない。また得られたポリマーの分子量はきわめて小さい。このような重合挙動は、オ4章の CAO のラジカル重合の場合と同様に、モノマーへの顕著な破壊的連鎖移動反応によって説明される。

ポリマーのエポキシ含量 (E_{obs}) は 5.8~6.0 mmol/g で AGE

モノマーについての計算値 8.76 mmol/g よりかなり小さく、また分子量 900 として片末端にベンゾエート基がつき、また重合中にエポキシ環は開環しないと仮定して計算したエポキシ含量計算値 $E_{calc} = 7.60 \text{ mmol/g}$ に比較的近いが、 E_{obs}/E_{calc} の値は $0.76 \sim 0.79$ であり、その値は重合の進行とともにわずかながら減少の傾向がある。

比較のために、開始剤として AIBN を用いて BPO の場合と同条件下で 10 時間重合したが得られたポリマーの平均分子量は約 110 でエポキシ含量実測値 $E_{obs} = 6.58 \text{ mmol/g}$ であった。ポリマーの片末端にブチロニトリル基が存在すると仮定したエポキシ含量計算値 $E_{calc} = 8.21 \text{ mmol/g}$ であるから、この場合も E_{obs}/E_{calc} の値は 0.80 となる。

以上のように、単独ラジカル重合では開始剤によらず約 20% のエポキシ基が重合中に消失しており、エポキシ基も生長ラジカルに対して不活性でないことがわかる。

3.2 AGE と VAc のラジカル共重合

BPO を用いた AGE と VAc のラジカル共重合の結果を表 2 に示す。No. 328 ~ 332 の実験から共重合は順調に進行することがわかる。また No. 333 ~ 338 の結果から、モノマー混合物中の AGE 組成の増大とともに 10 時間後の重合率は急激に減少するが、これは表 5 章でのべた CAO と VAc のラジカル共重合の場合にも認められた傾向であり、アリルモノマーの低重合性にもとづくと考えられる。

E_{obs}/E_{calc} の値はいずれの系においても $0.78 \sim 0.89$ であり、重合中に幾分かのエポキシ基が消失したことを示している。No. 328 ~ 332 の実験から E_{obs}/E_{calc} の値は重合の進行とともに減少していくことがわかる。

開始剤に AIBN を用いた共重合結果を表 3 に示す。BPO を用いた場合と同様に、モノマー混合物中の AGE 分率が大きくな

オ2表 AGE と VAc のラジカル共重合 (BPO)

{ 65°C. BPO 初濃度: $8.26 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$. 総モノマー濃度 }
 { 50 vol. % のベンゼン溶液系 }

No.	モノマー組成 (モル分率)		重合 時間 (hr.)	ポリマー組成 (モル分率)		重合率 (%)		エポキシ含量 (mmol/g)		$\frac{E_{obs}}{E_{calc}}$	η_{sp}/c (dl/g)
	AGE	VAc		AGE	VAc	AGE	VAc	E_{obs}^*	E_{calc}^{**}		
328	0.341	0.659	3	0.294	0.706	8.5	10.6	2.76	3.12	0.885	0.072
329	"	"	6	0.314	0.686	16.4	18.6	2.72	3.30	0.825	—
330	"	"	10	0.312	0.688	23.2	26.5	2.72	3.29	0.827	0.077
331	"	"	18	0.322	0.678	32.4	35.3	2.69	3.38	0.796	—
332	"	"	40	0.324	0.676	41.5	44.9	2.69	3.40	0.790	0.079
333	0.079	0.921	10	0.075	0.925	68.5	72.0	0.71	0.86	0.826	0.170
334	0.162	0.838	"	0.156	0.844	52.2	55.1	1.38	1.72	0.802	—
335	0.249	0.751	"	0.240	0.760	39.3	39.4	2.00	2.58	0.775	0.095
336	0.437	0.563	"	0.384	0.616	15.8	19.6	3.30	3.96	0.833	—
337	0.644	0.356	"	0.534	0.466	6.6	10.4	4.57	5.28	0.866	0.046
338	0.756	0.244	"	0.618	0.382	4.0	7.7	5.06	5.97	0.848	—

* E_{obs} : HCl-ピリジン法による実測値

** E_{calc} : ポリマー組成からの計算値

るにしたがって10時間後の重合率は急激に減少する。また E_{obs}/E_{calc} の値は 0.72~0.86 であり 重合中にエポキシ基が一部分消失したことを示している。

ラジカル重合中のエポキシ環の開環反応のために 以上の共重

表3 AG E と VAc のラジカル共重合 (AIBN)

{ 65°C, AIBN 初濃度: $1.22 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$, 総モノマー濃度 50 vol% の
ベンゼン溶液系 }

No.	モノマー組成 (モル分率)		重合 時間 (hr)	ポリマー組成 (モル分率)		重合率 (%)		エポキシ含量 (mmol/g)		$\frac{E_{obs}}{E_{calc}}$	η_{sp}/c (dl/g)
	AGE	VAc		AGE	VAc	AGE	VAc	E _{obs}	E _{calc}		
342	0.079	0.921	10	0.091	0.909	91.7	78.2	0.74	1.03	0.718	0.176
343	0.162	0.838	"	0.162	0.838	63.4	63.7	1.44	1.79	0.804	—
344	0.249	0.751	"	0.250	0.750	46.6	46.8	2.12	2.67	0.794	0.096
345	0.437	0.563	"	0.406	0.594	19.8	22.5	3.49	4.16	0.839	—
346	0.644	0.356	"	0.593	0.407	7.6	9.5	4.97	5.76	0.863	0.051

合結果から AGE および VAc についての正確なモノマー反応性比を計算することは困難であるかもしれないが、積分法により、それらの見かけの値を計算すると $r_{AGE} = 0.70 \pm 0.05$ および $r_{VAc} = 1.05 \pm 0.05$ となる。これらの値から VAc の $Q = 0.03$ および $e = -0.3$ として³⁾ AGE の Alfrey-Price の $Q-e$ 値を計算すると $Q = 0.03$ および $e = -0.85$ となり CAO についての $Q = 0.030$ および $e = -1.40$ (オ5章) に近い値となる。

上に述べたように、BPO または AIBN を用いた AGE の単独重合および AGE と VAc の共重合いずれの場合にも、得られたポリマーのエポキシ含量実測値は計算値の 80% 前後の値であり、ラジカル重合中に 20% 程度のエポキシ基が消失することが示された。エポキシ化合物のラジカル機構による開環反応あるいは開環重合については、最近若干の研究が報告されており、⁴⁾ AGE のラジカル重合中のエポキシ基の消失は 生長ラジカルのエポキシ環への攻撃による開環反応にもとづくと考えられるが、

流段階ではその詳細な機構は明らかではない。

3.3 AGEラジカル重合物の性状その他

AGE ホモポリマーは無色透明の粘稠な液体であり AGE 組成の大きな AGE-VAc コポリマーも室温で粘稠な液体であるが、VAc 組成が大きくなるにしたがって固体状になる。ホモポリマーおよびコポリマーともに アセトン、ベンゼン エタノールおよびピリジンなどの有機溶剤に可溶であるが、石油エーテルまたは水には不溶である。

ホモポリマーまたは AGE 組成の大きなコポリマーに少量のエチレンジアミンを加えて $110\sim 120^{\circ}\text{C}$ で約 30 分間加熱すると有機溶剤に不溶性になる。ポリマー側鎖のエポキシ環へのアミンの付加による橋かけ反応にもとづくものと考えられる。

BPO または AIBN を用いた重合によって得られた AGE ホモポリマーの赤外線吸収スペクトルには、 $1250(\text{s})$ 、 $910(\text{s})$ および $850(\text{s})\text{ cm}^{-1}$ の吸収 (エポキシ環) が顕著であり モノマーに認められる 1640 cm^{-1} の吸収 ($\text{C}=\text{C}$) はポリマーでは消失している。またポリマーには 3400 cm^{-1} 付近 (s) に OH 基に帰因すると考えられる吸収が認められる。なお BPO によるポリマーには $710(\text{s})$ 、 $1280(\text{s})$ 、 $1450(\text{m})$ および $1720(\text{s})\text{ cm}^{-1}$ の吸収が また AIBN によるポリマーには $1660(\text{s})$ および $2240(\text{w})\text{ cm}^{-1}$ などの吸収が認められるが、これらの吸収はポリマー末端のベンゾエート基またはブチロニトリル基にもとづくものであろう。

3.4 ラジカル重合物のエポキシ環のカチオン開環重合

ラジカル重合で得られた AGE ホモポリマーおよび AGE モル分率 0.3 以上の AGE-VAc コポリマーのベンゼン溶液に $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ を室温で微量添加すると 系はただちにゲル化し、ポリマーは有機溶剤に不溶になる。ポリマー側鎖のエポキシ環の開環重合 (オス段目の重合) にもとづくものと考えられる。

ポリマー側鎖のエポキシ環の開環重合性を AGE モノマーのそれと比較検討するために トルエン溶液中 0°C で、エポキシ初濃度 $[\text{Epoxy}]_0$ および $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 初濃度 $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]_0$ を一定にして、AGE モノマー、AGE ホモポリマー（試料 No. 305）および AGE-VAc コポリマー（試料 No. 329~332）のエポキシ開環反応を追跡した。結果を Fig. 1 に示す。エポキシ開環速度はモノマー (a)

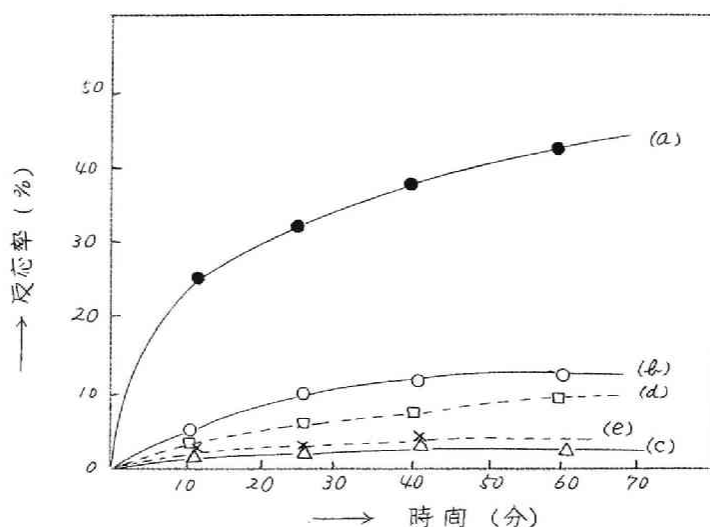


Fig. 1 トルエン中のエポキシ開環反応 (0°C)

$[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]_0 = 7.9 \text{ mmol/l}$, $[\text{Epoxy}]_0 = 700 \text{ mmol/l}$

(a) AGEモノマー (b) AGEホモポリマー (c) AGE-VAc

コポリマー (d) AGEモノマー+エタノール

(e) AGEモノマー+エタノール+酢酸エチル

に比較してホモポリマー (b) ではきわめて小さく、AGE-VAc コポリマー (c) ではさらに小さくなっている。

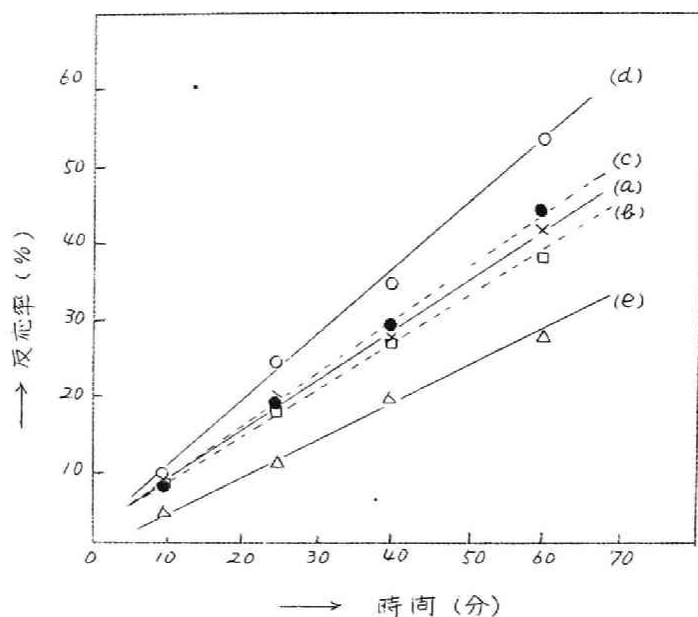
先に述べたように、ラジカル重合によって得られたホモポリマーおよびコポリマーはいずれもエポキシ含量の実測値が計算値の約 80% 程度の値であり、またポリマーの赤外線吸収スペクトルには 3400 cm^{-1} に OH 基のかなり強い吸収が認められるので ラ

ジカル重合中にエポキシ環の一部が開環してOH基が生成したことも考えられる。そのようなOH基はカチオン重合を妨害することも考えられるので、オ1段目のラジカル重合の際に消失したエポキシ基がすべてOH基に変化したと仮定して、それと同量のエタノールをモノマーに添加してモノマーのエポキシ開環速度を測定した(d)。またAGE-VAcコポリマーでは酢酸エステル基が多量に存在し、エポキシ基のカチオン開環反応を妨害することも考えられるので、所定量のエタノールとともに、(c)の酢酸エステル量に相当する量の酢酸エチルを添加してAGEモノマーについてのエポキシ開環速度を測定した(e)。エタノールの添加によってエポキシ開環速度は大きく減少し、エタノールと酢酸エチルとを添加すると速度はさらに減少する。

以上の結果のように、このような条件下の実験では、系中に存在するOH基およびアセテート基は反応に大きな影響を与えるため、(a)(b)(c)の差異から、このような条件下でのAGEモノマーのエポキシ基の開環重合性とホモポリマーおよびコポリマー側鎖のエポキシ基の開環重合性を比較することは困難である。

ジオキサン中、25℃でも上と同様の実験を行なった。AGEモノマー(a)、AGEホモポリマー(試料No.305)(d)、AGE-VAcコポリマー(試料No.331)(e)、さらにまたエタノール存在下(b)およびエタノール・酢酸エチル存在下(c)でのAGEモノマーのエポキシ開環反応の時間-反応率曲線をオ2図に示す。曲線(a)、(b)および(c)の間にはほとんど差異は認められず、ジオキサン溶液系ではエタノールおよび酢酸エチルはモノマーのエポキシ開環速度にほとんど影響を与えないことがわかる。またこの実験の条件下ではホモポリマーのエポキシ開環速度はモノマーのそれより大きく、AGE-VAcコポリマーのエポキシ開環速度はモノマーのそれよりかなり小さい。

AGEモノマー、ホモポリマーおよびAGE-VAcコポリマーについて、種々のエポキシ初濃度でのエポキシ開環重合反応を検討



オ2図 ジオキサン中のエポキシ開環反応 (25°C)

$(BF_3 \cdot OEt_2)_0 = 37.6 \text{ mmol/l}$, $[Epoxy]_0 = 750 \sim 770 \text{ mmol/l}$

(a) AGEモノマー (b) AGEモノマー + エタノール

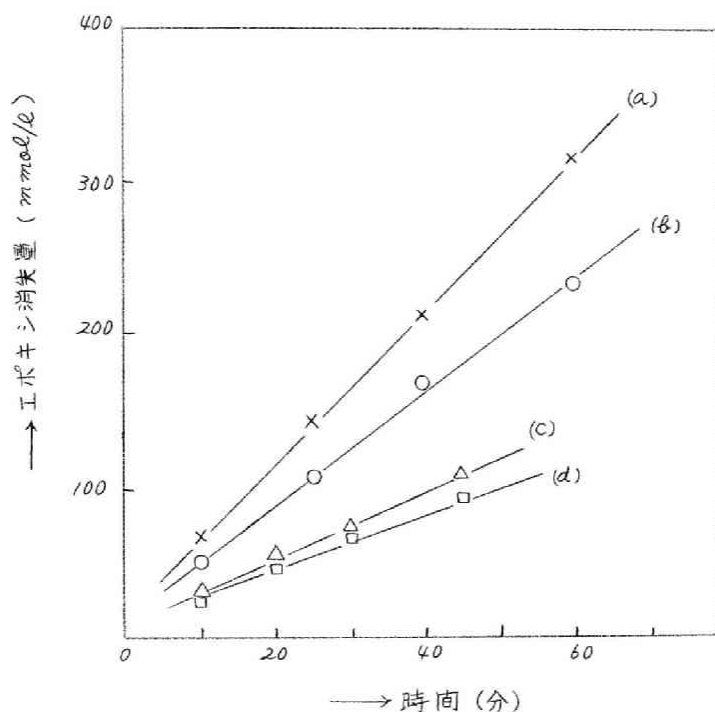
(c) AGEモノマー + エタノール + 酢酸エチル

(d) AGEホモポリマー (e) AGE-VAcコポリマー

した。結果をオ3図、オ4図およびオ5図に示す。いずれも実験した反応時間の範囲内では 時間-消失エポキシ量とは直線関係が認められる。これらの直線の勾配からエポキシ開環速度を求め、それとエポキシ初濃度の関係をモノマー、ホモポリマー、およびコポリマーについてグラフにするとオ6図のようになる。オ3図よりエポキシ開環速度は(1)~(3)式のように表わされる。

AGEモノマー：

$$-\frac{d[Epoxy]}{dt} = 8 \times 10^{-4} \times [Epoxy]^{0.7} \text{ mmol/l} \cdot \text{sec} \quad (1)$$



オ3図 AGEモノマーのエポキシ開環反応
 (ジオキサン中, 25°C , $(\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2)_0 = 39.6 \text{ mmol/l}$)
 エポキシ初濃度: (a) 772 mmol/l , (b) 502 mmol/l
 (c) 259 mmol/l , (d) 138 mmol/l

AGEホモポリマー:

$$-\frac{d[\text{Epoxy}]}{dt} = 4 \times 10^{-3} \times [\text{Epoxy}]^{0.5} \text{ mmol/l} \cdot \text{sec} \quad (2)$$

AGE-VAcコポリマー:

$$-\frac{d[\text{Epoxy}]}{dt} = 3 \times 10^{-3} \times [\text{Epoxy}]^{0.5} \text{ mmol/l} \cdot \text{sec} \quad (3)$$

(いずれも $(\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2)_0 = 39.6 \text{ mmol/l}$)

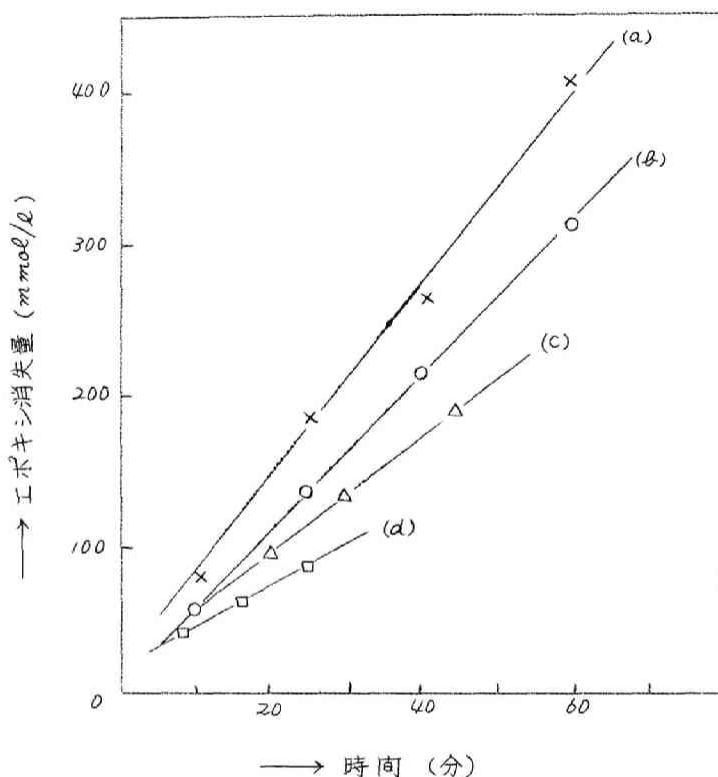


図4 AGEPホモポリマーのエポキシ開環反応
 (ジオキサン中, 25°C , $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]_0 = 39.6 \text{ mmol/l}$)
 エポキシ初濃度: (a) 75.4 mmol/l , (b) 49.6 mmol/l
 (c) 27.3 mmol/l , (d) 14.4 mmol/l

ポリマー（ホモポリマーおよびコポリマー）の場合には $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ を添加すると同時に、ポリマーが沈殿しはじめ系が不均一となるため、上の結果からはポリマー側鎖のエポキシ基の開環重合反応について詳細な議論を行なうことは困難と思われる。比較的定性的な検討にとどめる。図6において、エポキシ濃度の比較的低い範囲では、ホモポリマーおよびコポリマーのエポキシ基の開環速度がモノマーのそれよりもかなり大きくなることは興味ある事実である。これはポリマーのエポキシ基はポリマー鎖によって結びつけられており、ポリマー濃度の低い溶液では、ポリマー鎖近傍

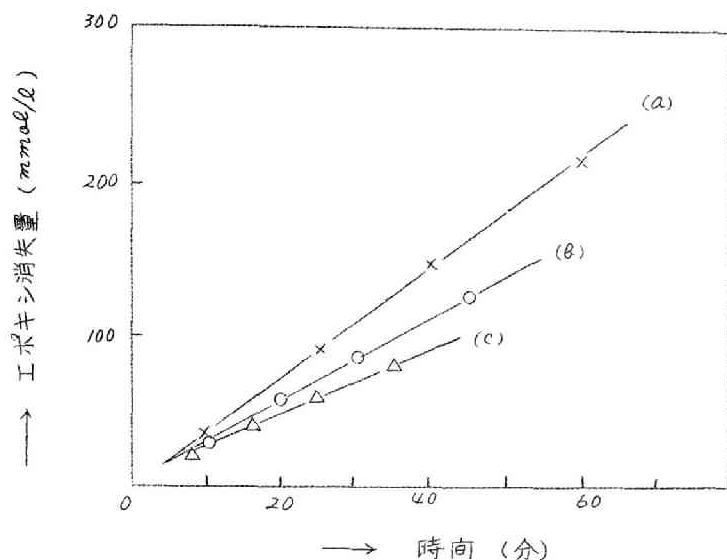


図5 AGE-VAc コポリマーのエポキシ開環反応
 (ジオキサン中, 25°C , $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]_0 = 39.6 \text{ mmol/l}$)
 エポキシ初濃度: (a) 76.2 mmol/l , (b) 26.8 mmol/l
 (c) 16.4 mmol/l

のエポキシ濃度が高いため、同じエポキシ濃度のモノマー系に比較して、開環重合の生長反応速度が大きいためと考えられる。しかし、ポリマーの場合にも、エポキシ開環速度がエポキシ濃度に関係とはならず、本実験の範囲内ではエポキシ濃度の減少とともに開環速度が直線的に減少することは、エポキシ開環重合の生長反応が、同一ポリマー鎖内ばかりでなく、ポリマー鎖間でも起っていることを示している。

低ポリマー濃度でのポリマー側鎖のエポキシ環の開環重合は生長反応が分子内だけですむ可能性があるので、ホモポリマーについて低濃度のジオキサン溶液中 25°C での開環重合反応の挙動を観察した。高ポリマー濃度での結果もあわせて図4表に示す。比較的ポリマー濃度の高い系（ポリマー濃度 $0.7 \text{ wt.}\%$ 以上）では触媒添加と同時にゲル状物が沈殿する。ポリマー濃度約 $0.1 \text{ wt.}\%$ の

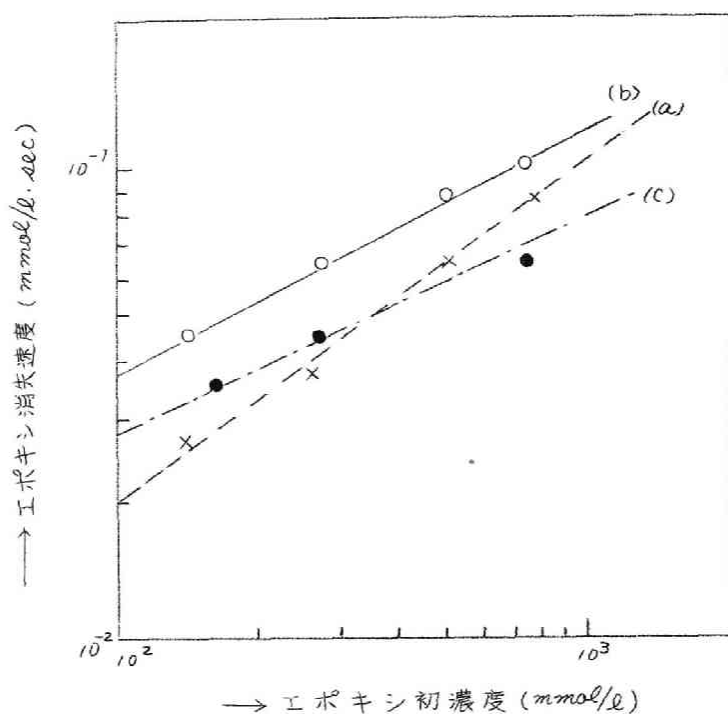


図6 エポキシ初濃度と開環反応速度との関係

(ジオキサン中, 25°C, $(BF_3 \cdot OEt_2)_0 = 39.6 \text{ mmol/l}$)

(a) AGEモノマー (b) AGEホモポリマー

(c) AGE-VAcコポリマー

ような低濃度の溶液でも触媒添加と同時に系は白濁をはじめ、時間の経過とともに徐々にゲル状物が沈殿してくる。さらにポリマー濃度を0.05%に低下させても触媒添加後数分より系は白濁してくる。また、ポリマー初濃度約0.2 wt.%で約3時間反応をつづけて得られたポリマーについて種々の溶剤に対する溶解性をテストしたが、ジオキサン、アセトン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、メタノールおよび水などには不溶で、ベンゼンおよびジメチルホルムアミドには膨潤はするが不溶であった。

このような低ポリマー濃度での開環重合反応でも分子間の生長反応によって橋かけポリマーが生成して不溶化したものか、ある

オ4表 ジオキサン中での $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ によるポリマー
側鎖のエポキシ環の開環反応

{ 25°C , $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]_0 = 40 \text{ mmol/l}$, 反応時間 20分 }

NO.	ポリマー初濃度 (g/100 ml)	エポキシ初濃度 (mmol/l)	消失エポキシ量 (mmol/l)	開環率 (%)	反応系の状態
601	13.4	754	148	20	触媒添加後、直ちにゲル状 物沈殿
602	8.81	496	109	22	
603	4.87	273	95	35	
604	2.56	144	74	51	
605	1.38	78	52	67	
606	0.69	39	27	69	触媒添加後、直ちに白濁、徐々に ゲル状物沈殿
607	0.28	16	(7)	(40)	
608	0.14	8	(6)	(70)	
609	0.046	3	—	—	触媒添加後数分で白濁

いは、同一ポリマー分子鎖内だけで生長反応が進んで、たとえば梯子型ポリマーなどが生成しても、これが溶解性が悪いために種々の溶剤に不溶であるのかは明らかでない。

4 結 論

AGE はラジカル開始剤によって単独重合するが、多量の開始剤を用いても低収率で低重合度のポリマーしか得られない。AGE と VAc とはラジカル開始剤によって比較的容易に共重合する。共重合結果から AGE と VAc に関する見かけのモノマー反応性比は $r_{\text{AGE}} = 0.70 \pm 0.05$ および $r_{\text{VAc}} = 1.05 \pm 0.05$ と計算された。ラジカル重合物のエポキシ含量実測値は計算値の 70~85% であり、一部のエポキシ環がラジカル重合中に開環することがわかった。ラジカル重合物側鎖のエポキシ環は $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ によって容易に開環重合し不溶性ポリマーとなる。すなわち AGE はオ1段ラジカル

重合およびオニ段カチオン重合による段階重合の可能なモノマーである。比較的低エポキシ濃度のジオキサン溶液中では、ポリマー側鎖のエポキシ環の $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ による開環重合速度は同条件下の AGE モノマーのエポキシ環の開環重合速度よりも大きい。

文 献

- 1) M.F. Sorokin, V.K. Lator, Zh.T. Korkishs, Z. A. Kochnova: *Plasticheskie Massy*, No.5, 11 (1963)
- 2) A.M. Paguin: "Epoxyd Verbindungen und Epoxyharze" 746, (1958) Berlin, Springer-Verlag.
- 3) 桜田一郎編: 「酢酸ビニル樹脂」, 97 (1962)
(高分子化学刊行会)
- 4) E.C. Sabatino, R. J. Gritter: *J. Org. Chem.*, 28, 3437 (1963)
- A. Oki, M. Ikano, R. Oda: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, 570 (1964)
- M. Hauptschein, J. M. Lesser: *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 676 (1965)

ほか

第8章 アリルグリシジルエーテルのカチオン開環重合

1. 結 言

前章のアリルグリシジルエーテル (AGE) のラジカル重合にひきつづいて、AGE モノマーのカチオン触媒による開環重合を試みた。

エポキシ化合物のカチオン触媒による開環重合に関しての報告は多い¹⁾が、AGE のカチオン重合については簡単な報告が若干の特許²⁾に見られるほか、詳細な研究は未だ報告されていない。

オ6章の3-クロルメチル-3-アリルオキシメチル-オキセタン (CAO) のカチオン開環重合で述べたように、三フッ化ホウ素エーテラート ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) を用いたカチオン重合ではアリル基は重合に関与しないから AGE の $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ による重合ではエポキシ環の開環重合のみが選択的に起り、アリル基は重合に関与しないことが期待される。

この章では AGE モノマーの $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ による単独重合および 3,3'-ビス(クロルメチル)オキセタン (BCMO) との共重合のほか、若干の金属塩化物触媒を用いた重合、および $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ によって得られたポリマーのラジカル開始剤によるオ2段目の重合について検討する。

2. 実 験

2.1 試 料

AGE モノマーおよび酢酸ビニル (VAc) は前章で述べた方法によって精製した。BCMO は市販品を 15% Na_2CO_3 水溶液で洗浄し

て 無水硫酸ナトリウムおよびドライアライト上で乾燥後、窒素気流中で減圧蒸留して精製した。その他、重合溶媒および重合融媒などはすべて前章などで述べた常法によって精製した。

2.2 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ による AGE の単独閉環重合

常法により洗浄した 50 ml ダブルキャップ付三角フラスコ中に所定量の AGE モノマーおよび二塩化エチレンを混合し、ドライアイス・メタノールで深冷下にキャップを通して所定量の $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ を注入して、 0°C で重合を行なった。所定時間後、系に 15% NH_3 メタノール溶液を加えて重合を停止し、つづいて $40 \sim 50^\circ\text{C}$ で減圧下に溶媒を除去し、残渣（ポリマーを含む）をメタノール（1 容）・水（2 容）で再沈殿をくり返して精製後、 50°C 以下で減圧乾燥した。ポリマーの平均分子量はベンゼンの氷点降下法で測定し、二重結合含量（Dobs）は Wigg 法で測定した。

2.3 金属塩化物による AGE の単独重合

重合管中に所定量の AGE モノマーおよび種々の金属塩化物融媒を混合し、常法により脱気後、熔封して 80°C で重合を試みた。所定時間後、開封して系をメタノールに溶解（または膨潤）して、水に沈殿させ、メタノールまたはテトラヒドロフラン・水で再沈殿（膨潤—脱膨潤）をくり返してポリマーを精製して、つづいて約 50°C で恒量になるまで減圧乾燥した。ポリマーの二重結合含量（Dobs）は Wigg 法で測定した。

2.4 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ による AGE と BCMO の閉環共重合

2.2 と同様の方法で、ダブルキャップ付三角フラスコ中、 0°C で AGE-BCMO の共重合を行なった。 NH_3 -メタノール溶液で重合を停止後、系に約 2 倍量のメタノールを加え、沈殿したポリマーはアセトンまたはテトラヒドロフランに溶解または膨潤させ、メタノールで再沈殿（脱膨潤）を 2 回くり返して精製した。最初

のメタノール層は約 80°C で減圧濃縮し、残渣をアセトン-水で再沈殿を2回くり返して精製した。メタノール不溶部 (MISと記す) およびメタノール可溶部 (MS) とともに、 50°C 以下で恒量になるまで減圧乾燥した後、セミミクロ *Carius* 法による塩素定量で組成分析を行なった。ポリマーの二重結合含量は *Wij* 法によって測定した。また溶液粘度は濃度約 0.4 g/dl のテトラヒドロフラン溶液について 25°C でオストワルド粘度計を用いて測定した。

2.5 AGE-BCMO コポリマーと VAc のラジカル共重合 (オ6 段目の重合)

オ6章で述べた CAO-THF コポリマーと VAc との共重合とはほぼ同様の方法で、過酸化ベンゾイル (BPO) を用いて AGE-BCMO コポリマーと VAc のラジカル共重合を 65°C で行なった。なお生成ポリマーの組成分析はケン化法のほかに、セミミクロ *Carius* 法による塩素定量をも併用した。

3. 結果と考察

3.1 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ による AGE の単独閉環重合

$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ を用いた AGE の 0°C での単独重合の結果をオ1表に示す。重合率は時間とともに順調に増大するが、得られたポリマーの分子量は $800 \sim 900$ できわめて小さい。ポリマーの二重結合含量実測値 (D_{obs}) は AGE モノマーについての計算値 (D_{calc}) とほぼ一致している。CAO のカチオン重合 (オ6章) の場合と同様に、アリル基は重合に関与しないことを示している。

得られたポリマーは無色透明の粘稠な液体で、アセトン、メタノール、ベンゼン、二塩化エチレンおよび四塩化炭素に可溶であり、水には不溶である。

オ1表 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ による AGE の閉環重合

$\left\{ \begin{array}{l} 0^\circ\text{C} , \text{ニ塩化エチレン中} \\ \text{モノマー初濃度: } 50 \text{ vol. } \% , \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 \text{初濃度: } 0.5 \text{ vol. } \% \end{array} \right\}$

NO.	重合時間 (hr)	重合率 (%)	\bar{M}_n	二重結合含量 $D_{\text{obs}} (\text{mmol/g})$
358	0.5	36.2	—	8.59
359	1.0	50.0	810	8.62
360	2.5	48.4	870	8.62
361	5.0	66.5	880	8.56
362	22.0	71.1	900	8.55

(cf) AGEモノマーの二重結合含量(計算値)

$$D_{\text{calc}} = 8.76 \text{ mmol/g}$$

3-2 金属塩化物による AGE の単独重合

触媒として AlCl_3 、 FeCl_3 および ZnCl_2 を用いた 80°C での AGE の単独重合の結果をオ2表に示す。比較のためにエピクロルヒドリン (ECH) の FeCl_3 および ZnCl_2 による同条件下での重合結果も付記した。 AlCl_3 では AGE はほとんど重合しないが FeCl_3 によって痕跡程度のポリマーが得られる。 ZnCl_2 は AGE の重合触媒として有効ではあるが、約 90 時間後でも重合率は約 5% 程度である。ECH は触媒として FeCl_3 および ZnCl_2 を用いて 69 時間後に重合率 10% 以上でポリマーが得られるから、AGE は ECH に比較して金属塩化物系統の触媒では重合しにくいことがわかる。

ZnCl_2 による AGE ポリマーの二重結合含量 D_{obs} は 6.0~7.5 mmol/g であり、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ による 0°C での重合で得られたポリ

オ2表 金属塩化物によるAGEの単独重合 (80°C)

NO	モノマー (g)	触媒 (g)	時間 (hr.)	収率 (%)	Dobs (mmol/g)
370	AGE (7.68)	AlCl ₃ (0.130)	91	0	—
368	" (9.60)	FeCl ₃ (0.110)	"	0.6	—
374	" (7.68)	" (0.086)	69	0.3	—
369	" (")	ZnCl ₂ (0.111)	91	4.8	5.96
375	" (")	" (0.089)	69	5.4	7.47
372	ECH (9.40)	FeCl ₃ (0.083)	69	13.4	—
373	" (")	ZnCl ₂ (0.095)	"	11.7	—

マーの Dobs = 8.6 mmol/g よりわずかに小さい。また得られたポリマーはアセトンまたはテトラヒドロフランなどの有機溶剤に不溶である。これらの事実より、このような系では重合中に二重結合の一部も重合し、橋かけポリマーが生成したものと考えられる。重合温度が比較的高い (80°C) から、二重結合がラジカル機構で重合した可能性もある。

3.3 BF₃·OEt₂によるAGEとBCMOの開環共重合

AGEとBCMOの仕込み組成を変更した0°Cでの二塩化エチレン溶液共重合の結果をオ3表に示す。仕込みモノマーモル分率を変更しても、いずれも得られたポリマーはメタノールに可溶部(MS)と不溶部(MIS)に分別される。仕込みモノマーのAGEの分率が高いものほどMS部が多くなる。MISポリマーはMSポリマーに比較して塩素含量がわずかに大きくBCMO組成がわずかに大きいことを示しているが大きな差異はなく、ポリマー組成のみによってメタメー

オ3表 AGEとBCMOの両環共重合

{ 二塩化エチレン中, 0°C 4時間
BF₃·OEt₂ 初濃度: 0.38 vol.%, 総モノマー濃度: 50 vol.% }

No.	仕込みモノマー モル分率		重合率 (%)		塩素含量 (重量%)		MISポリマー 二重結合含量 (mmol/g)		MSポリマー 二重結合含量 (mmol/g)		η_{sp}/c (dl/g)	
	AGE	BCMO	MIS	MS	MIS	MS	Dobs	Dcalc	Dobs	Dcalc	MIS	MS
380	0.561	0.439	35.0	42.4	26.2	20.7	3.53	3.45	4.57	4.56	—	0.038
384	0.500	0.500	50.2	12.6	27.9	23.3	3.24	3.10	4.10	4.04	0.077	0.033
385	0.359	0.641	60.5	6.8	33.1	27.2	2.34	2.05	3.25	3.24	0.106	0.027
387	0.144	0.856	60.9	8.7	39.8	33.8	0.91	0.69	2.03	1.91	0.268	0.019
388	0.072	0.928	72.1	2.1	41.2	30.8	0.47	0.40	1.79	2.51	—	—
389	0	1.000	31.0	0	43.2	—	—	—	—	—	—	—

ルで分別されたとは考えにくい。一方粘度数は MIS ポリマーに比較して MS ポリマーの方がかなり小さいから、重合度の低いポリマーがメタノールに可溶となることがわかる。

MIS ポリマーも MS ポリマーもともに、二重結合含量実測値 (Dobs) は、重合中に二重結合は全く消失しないと仮定してポリマー組成より計算した計算値 (Dcalc) とよく一致する。この事実より AGE と BCMO の共重合の場合でも、AGE のアリル二重結合は BF₃·OEt₂ によるカチオン重合には全く関与しないことがわかる。

MS ポリマーは粘稠な液体で水には不溶であり、MIS ポリマーのうち No. 380 および 384 は室温で液状であるが、それ以外の BCMO 組成の大きなポリマーは白色の粉末状固体である。液状のポリマーはアセトン、ベンゼンおよびテトラヒドロフランに可

溶であるが 固体ポリマーはそれらの溶剤に難溶であり No.388の MIS ポリマーはテトラヒドロフランにもほとんど膨潤もしない。

3.4 AGE-BCMO 南環共重合物のラジカル重合 (オ2段目の重合)

AGE 南環重合物を空気中で約 100°C に加熱すると約3時間でゲル化する。微量の BPO を添加するとゲル化は促進される。側鎖のアリル二重結合がオ2段目のラジカル重合を起こしたものと考えられる。

ポリマー側鎖のアリル基のラジカル重合性を AGE モノマーのそれと比較検討するために AGE-BCMO コポリマーと VAc との共重合を BPO を用いて試みた。結果をオ4表に示す。No. 416 および 417 の重合系は重合開始後 30 分以内でゲル化し、No. 418 は約2時間、No. 419 は約5時間でゲル化した。No. 420 は5時間後にもゲル化は認められなかった。仕込み全二重結合中の VAc の分率 f が小さくなるにしたがってゲル化時間が大きくなるのは、アリル二重結合の分率が大きくなるにしたがって重合速度が急激に低下するためであろう。

実験操作が困難であるために仕込みモノマー中 VAc モル分率 0.6 以下については検討していないが、実験を行なった範囲内では AGE-BCMO コポリマー中の二重結合の反応率(重合率)はいずれも VAc の反応率(重合率)に比較して大きい。オ7章のオ2表に示したように、AGE モノマーと VAc とのラジカル共重合では、実験した範囲内ではいずれも VAc の重合率の方が AGE モノマーのそれよりも大きいから コポリマー側鎖のアリル基はモノマー中のそれと比較して重合性は劣るものではなく、むしろ大きな共重合性をもつことがわかる。

オ4表の仕込み全二重結合中の VAc モル分率 f と重合した全二重結合中の VAc モル分率 F とから、積分法により AGE-BCMO コポリマー中のアリル二重結合 (M_1) と VAc モノマー (M_2) に関する見かけのモノマー反応性比を概算すると、 $r_1 = 3.4 \pm 0.4$ お

オ4表 AGE-BCMO コポリマーと VAc のラジカル共重合
 { 65°C. ベンゼン中, BPO 初濃度: 36.2 mmol/l }

No		416	417	418	419	420
仕 込 み 量	AGE-BCMO コポリマー (g)	0.390	0.792	1.052	1.312	1.443
	VAc モノマー (g)	4.203	2.802	1.868	0.934	0.467
	ベンゼン (ml)	3.18	4.39	5.17	5.96	6.35
ポリマー収量 (g)		3.621	2.264	1.558	1.094	1.097
生成ポリマーエステル含量 (mmol/g)		9.01	6.88	4.49	—***	0.51
〃 二重結合含量 (mmol/g)		0.12	0.43	0.85	1.47	1.83
二重結合反応率	AGE-BCMO コポリマー (%)	77.1	55.0	40.7	26.8	18.2
	VAc (%)	66.9	47.8	32.3	16.6	10.3
f^*		0.984	0.946	0.899	0.779	0.616
F^{**}		0.980	0.939	0.875	0.685	0.476

* 総仕込み二重結合量中の VAc の二重結合モル分率

** 総変化二重結合量中の VAc の二重結合モル分率

*** 生成ポリマーの溶解性により、ケン化法による分析が困難であるため 分析は Carius 法によって行なった。

よび $r_2 = 0.90 \pm 0.05$ となる。オ7章で求めたように AGE モノマーと VAc モノマーに関するモノマー反応性比は $r_{AGE} = 0.70 \pm 0.05$ および $r_{VAc} = 1.05 \pm 0.05$ であるから ポリマー側鎖のアリル基はモノマーのアリル基に比較して単独重合性が大きいことがわかる。オ2段目のラジカル重合は実験操作が困難なために r_1, r_2 には比

較的大きな実験誤差を含むと考えられるので、これらの値からそれ以上の詳細な検討は行なわない。

4 結 論

AGE は $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ により容易に単独閉環重合または BCMO と閉環共重合し、BCMO 組成の大きい系以外では多くの有機溶剤に可溶のポリマーを生成する。AGE モノマー中のアリル基はその重合に関与せず、生成ポリマーには計算値とほぼ同量の二重結合が存在する。 FeCl_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 による AGE の重合は比較的困難である。AGE 閉環重合物はオ2段目のラジカル重合によって不溶化する。すなわち AGE はオ1段カチオン重合およびオ2段ラジカル重合による段階重合の可能なモノマーである。AGE-BCMO コポリマー側鎖のアリル基は VAc と容易にラジカル共重合し、その重合性は AGE モノマーのアリル基に比較して勝るとも劣らない。

文 献

- 1) D. J. Worsfold, A. M. Eastham : J. Am. Chem. Soc., 79, 897, 900 (1957)
R. O. Colclough, G. Gee, W. C. E. Higginson, et. al. :
J. Polymer Sci., 34, 171 (1959)
M. Osgan, C. C. Price : J. Polymer Sci., 34, 153 (1959)
M. Lidarik, S. Stary, I. Mleziva : Vysokomol Soed.,
5, 1738 (1963) ほか
- 2) Brit. Pat. 1,000,222 (1960) : Chem. Abst., 63, 10155b (1965)

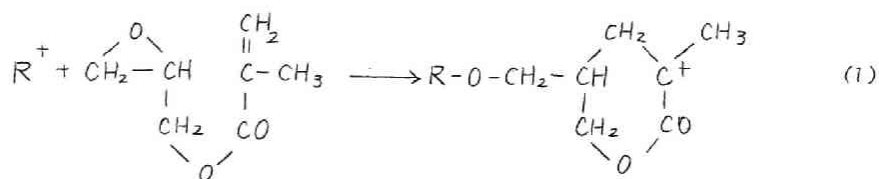
第9章 メタクリル酸グリシジルのラジカル 重合およびカチオン開環重合

1 結 言

メタクリル酸グリシジル (GMA) は ラジカル重合またはアニオン重合可能なメタクリル酸基とカチオン触媒などによる開環重合可能なエポキシ環をもち、段階重合可能なモノマーであると考えられる。

GMA のラジカル重合については動力学的な研究をも含めて多数の報告がある。^{1) 2) 3)} Arbuzova ら¹⁾ は GMA のラジカル重合挙動はメタクリル酸メチルの重合の場合と変わらないこと およびエポキシ基は重合に全く関与しないことを報告している。大津ら²⁾ は重合の進行とともに生成ポリマーのエポキシ含量が徐々に減少することを認めているが、このエポキシ含量の減少はポリマーの枝分かれ構造にもとづくエポキシ定量の誤差によるものとし、ラジカル重合にはエポキシ基は全く関与しないと推定している。

GMA の三フッ化ホウ素エーテラート ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) によるカチオン重合については、Arbuzova ら⁴⁾ および大津ら²⁾ の報告があるが、いずれも生成ポリマーの二重結合含量は、重合に二重結合は全く関与しないと仮定した計算値よりもかなり小さいことを認め 前者は (1) 式のような環化重合が生じたと考え、



後者は二重結合の測定法が不正確であることなどのためと考えた。

その他、オ2段目の重合については、GMA のラジカル重合物およびカチオン重合物を用いてグラフト重合体を得ることを目的とした大津らの研究⁵⁾がある。

以上に述べたように GMA のラジカル重合およびカチオン重合については、現在までに若干の研究が行なわれているにもかかわらず、これらの重合がメタクリル酸基の二重結合あるいはエポキシ環だけの選択的な重合機構で進むのか否かは未だ明確にされていない。そこでGMAのラジカル重合およびカチオン開環重合について、さらに若干の知見を得るために、前章までに述べた他のモノマーについての実験と同様の実験を試みた。

この章では主として、GMAのアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を用いたラジカル重合および $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ を用いた開環重合について検討し、得られたポリマーのオ2段目の重合についても若干検討を加える。

2. 実 験

2.1 試 料

GMA モノマーは市販品を20%食塩水で洗淨後、無水硫酸ナトリウムおよびドライアライト上で乾燥し、窒素気流中で使用直前に減圧蒸留して精製した。AIBNは常法により再結晶をくり返して精製した。 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ は市販品を窒素気流中で蒸留した。ベンゼン、トルエン および塩化メチレンなどの重合溶媒はすべて市販品をドライアライト上で乾燥後、窒素気流中で蒸留して精製した。

2.2 GMA のラジカル重合

常法により洗淨した重合管に所定量の GMA モノマー、ベンゼン、AIBN およびラウリルメルカプタンを混合し、窒素置換および脱気後、熔封し、60°C で重合した。所定時間後、開封し、系

を石油エーテルに投入してポリマーを沈殿させ、続いてアセトン・石油エーテルで再沈殿を3回くり返して精製後、室温で恒量になるまで減圧乾燥した。

ポリマーの極限粘度数 $[\eta]$ はアセトン溶液について25°Cでウヘローデ型粘度計を用いて4点測定を行なって求めた。平均重合度はポリメタクリル酸メチルに関する粘度分子量式⁶⁾を借用して推定した。

ポリマーのエポキシ含量(E_{obs})は主としてHCl-ピリジン法(オク章)で測定し、またHCl-ジメチルホルムアミド(DMF)法²⁾による測定も行なって比較した。

2.3 GMAのカチオン開環重合

常法により洗浄したダブルキマツプ付50ml三角フラスコ中に、所定量のGMAモノマー、溶媒、およびラジカル重合抑制剤としてニトロベンゼンを混合した。窒素置換後、ドライアイス・メタノール中で冷却下に、ダブルキマツプを通して所定量の $BF_3 \cdot OEt_2$ を注入し0°Cで重合した。所定時間後、系に1.5% NH_3 メタノール溶液を添加して重合を停止した。アセトン・水およびアセトン・石油エーテルで再沈殿をくり返してポリマーを精製し、室温で恒量になるまで減圧乾燥した。

ポリマーの二重結合含量(D_{obs})はモルホリン法(オ三章)で定量した。

なお塊状重合または塩化メチレン溶液重合で得られたポリマーにはアセトン不溶部も存在するので、ガラスフィルター上でアセトン可溶部を抽出して、不溶部の分率を求めた。

3. 結果と考察

3.1 GMAのラジカル重合

GMAのラジカル重合物は一般に重合度が高く、また枝分かれ

構造も多く、比較的低重合率でゲル化ポリマーを生成することが知られており、²⁾³⁾ ポリマーのエポキシ含量の分析およびオ2段目の重合にも困難がともなうことが予想される。そこで比較的重合度が低く、また枝分かれ構造の少ないポリマーを得る目的で連鎖移動剤としてラウリルメルカプタンを添加して、AIBNを用いて60°Cでベンゼン溶液重合を行なった。種々のラウリルメルカプタン濃度での実験結果をオ1表に示す。No.502 および503のポリマーについてはHCl-ピリジン法およびHCl-DMF法の2種の方

オ1表 ×ルカプタン存在下でのGMAのラジカル重合(No.1)

{ ベンゼン溶液系, 60°C, 3時間
モノマー初濃度: 3.42 mol/l, AIBN初濃度: 1.60 mmol/l }

No	ラウリルメル カプタン初濃度 (mol/l)	重合率 (%)	* E _{obs} (mmol/g)		E _{obs} /E _{calc} **		η_{sp}/c (dl/g)	重合度 概算値
			HCl-ピリジン法	HCl-DMF法	HCl-ピリジン法	HCl-DMF法		
*** 501	0	26.6	6.27	—	0.891	—	—	—
502	0.038	23.3	6.20	6.12	0.881	0.869	0.112	280
503	0.076	21.5	6.23	6.27	0.885	0.891	0.078	160
504	0.151	13.7	6.09	—	0.865	—	0.057	110
505	0.227	8.7	6.26	—	0.889	—	0.047	79

* エポキシ含量実測値

** GMAモノマーのエポキシ含量計算値 = 7.03 mmol/g

*** ポリマーの一部ゲル化

法でエポキシ定量を行なって結果を比較した。メルカプタン初濃度の増大にともなう、重合時間3時間後の重合率は減少する。これはラウリルメルカプタンが、この重合系では有効連鎖移動だけでなく、重合停止をもひき起こすことを示すものであろう。ポ

リマーのエポキシ含量は HCl-ピリジン法および HCl-DMF 法の両法の分析値は一致し、いずれも $6.1 \sim 6.3 \text{ mmol/g}$ で この値は重合中にエポキシ基の消失がないと仮定した計算値の 87~89% の値である。ポリマーの粘度数はメルカプタン濃度の増大とともに顕著に減少する。

種々のメルカプタン初濃度での比較的低重合率の重合結果をオ2表に示す。メルカプタン初濃度の変更は、本実験の範囲内で

オ2表 メルカプタン存在下での GMA のラジカル重合 (No.2)

ベンゼン溶液系, 60°C 105 分
 $\left\{ \begin{array}{l} \text{モノマー初濃度: } 3.42 \text{ mol/l} \quad \text{AIBN 初濃度: } 0.830 \text{ mmol/l} \end{array} \right\}$

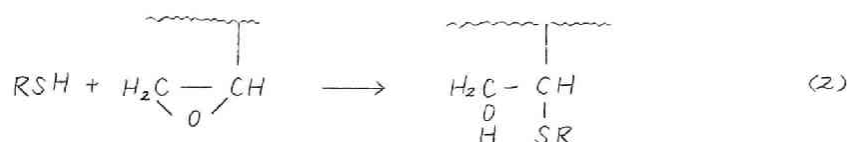
no.	$\left(\frac{[S]_0}{[M]_0} \right)^* \times 10^3$	重合率 (%)	E_{obs}^{**} (mmol/g)	E_{obs}/E_{calc}	$[\eta] (\text{dl/g})$	\bar{P}_v
510	0	12.0	6.74	0.959	1.305	9750
511	2.74	11.4	6.50	0.925	0.263	956
512	5.49	12.0	5.89	0.838	0.182	564
513	10.97	11.3	5.90	0.839	0.114	285
514	22.00	10.6	6.07	0.862	0.085	186

* ラウリルメルカプタン初濃度とモノマー初濃度の比

** HCl-ピリジン法によるエポキシ含量実測値

は、105分後の重合率に顕著な影響を与えないことがわかる。ポリマーのエポキシ含量実測値 (E_{obs}) はいずれも GMA モノマーについての計算値 (E_{calc}) よりも小さく、その比 E_{obs}/E_{calc} は 0.84~0.96 程度である。メルカプタンの存在する系では、たとえば (2) 式に示すように、メルカプタンがエポキシ基に付加開環するような反応が起こるかもしれないが No.514 でもメルカプタン濃度はモノマー濃度の約 2% 程度であり、そのような反応が顕

番であるとは考え難い。またメルカプタンを添加しない No. 510 やオ1表 No. 501 のポリマーでも E_{obs} は E_{calc} より少し低いこ



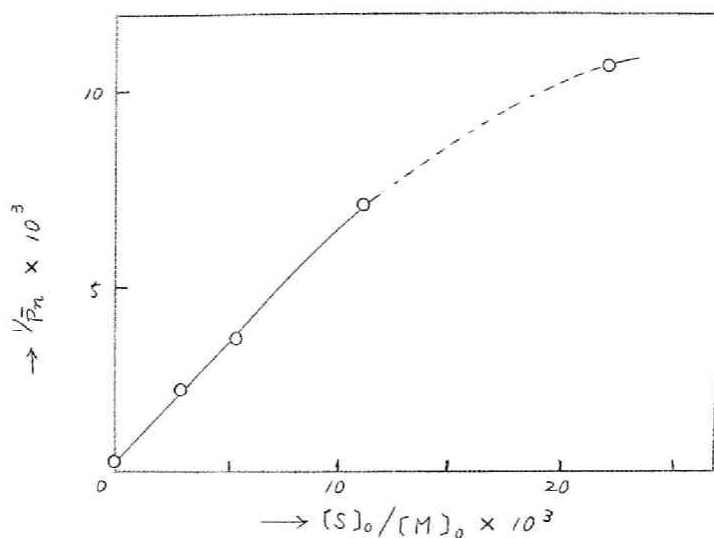
とはエポキシ基の消失がすべてメルカプタンとの反応によるものではないことを示している。

メルカプタン存在下のラジカル重合で得られた枝分かれ構造の比較的少ないと考えられるポリマーでもエポキシ含量が計算値の85%程度の値であることは、エポキシ含量の減少が大津らの推定したような²⁾定量の誤差によるものでなく、事実ラジカル重合物では一部のエポキシ環が開環していることを示すものであろう。オ7章のアリルグリシジルエーテル (AGE) のラジカル重合について述べたように、GMA のエポキシ環の一部がラジカル重合中に何らかのラジカル機構で開環したと考えるのが妥当と思われる。

オ1表およびオ2表に示した \bar{P}_v はポリメタクリル酸メチルに関する粘度分子量式を借用して計算した値であり、また得られたポリマーは一部のエポキシ環の開環により構造が複雑であると考えられ、 \bar{P}_v は正確な重合度とはいえないが、オ2表の結果よりラウリルメルカプタンへの連鎖移動恒数を概算する。 $\bar{P}_n = \bar{P}_v \times 1/2$ と仮定してメルカプタン初濃度とモノマー初濃度の比 $[S]_0/[M]_0$ と $1/\bar{P}_n$ をプロットするとオ1図のようになる。メルカプタン濃度の高い部分では直線から背離するので、No. 510 ~ 513 の点を通る直線の勾配よりラウリルメルカプタンの連鎖移動恒数 C_s は 0.62 と求められる。これはメタクリル酸メチルの 60°C での n -ブチルメルカプタンへの $C_s = 0.66$ ⁷⁾ と比較的近い値である。

3.2 ラジカル重合物の性状およびそのカチオン重合

GMA のラジカル重合物は無色の固体でアセトン、ジオキサン



オ1図 ラウリルメルカプタン濃度と重合度の関係

およびピリジンなどの有機溶剤に可溶である。(ただし No.501のポリマーは一部分不溶である)。ベンゼンには重合度の低いポリマー以外は難溶であり、トルエンおよび石油エーテルには不溶である。

ポリマーのC,H分析値は C: 60.5 ~ 60.7 % H: 7.50 ~ 7.79 % であり計算値 C: 59.1 %, H: 7.09 % にほぼ一致する。

ポリマーの赤外線吸収スペクトルにはエポキシ環にもとづく 850 (S), 910 (S), および 1260 (S) cm^{-1} の吸収 エステル結合の 1150 (S), 1170 (S), 1730 (S) cm^{-1} の吸収 CH, CH₂ などにもとづく 2950 (S) および 3000 (S) cm^{-1} の吸収が顕著であり、C=C 結合にもとづく 1640 cm^{-1} などの吸収はほとんど認められない。なお OH 基にもとづく 3400 ~ 3650 cm^{-1} (m) の吸収も認められるが、これはエポキシ基の一部がラジカル重合中に開環して生成したものと推定される。

GMA のラジカル重合物のジオキサン溶液 (エポキシ濃度 0.7 ~ 0.8 mol/l) に 25°C で $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (15 mmol/l) を添加すると、ただちにポリマーは沈んでくる。ポリマー側鎖のエポキシ環

の開環重合（オ2段目の重合）が起こったためと考えられる。重合度 70~930 のポリマーについて 上に述べた条件下での開環重合後の残存エポキシ量を HCl-ピリジン法で測定したが、反応時間を 30, 40 および 60 分と大きくしてもエポキシ開環率は 5~8 % よりも大きくならない。ポリマーのエポキシ環のわずかが開環重合しても、溶解性（膨潤性）がきわめてわるくなり、それ以上に反応が進まないためと考えられる。

3.3 GMA のカチオン重合

0°C で $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ を用いた GMA の塊状重合、塩化メチレン溶液重合 トルエン溶液重合およびニトロメタン溶液重合の結果をオ3表 ~ オ5表に示す。得られたポリマーの二重結合含量実測値

オ3表 塊状および塩化メチレン中での GMA のカチオン重合

{ 0°C, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 初濃度: モノマーに対して 1.75 モル% }
{ ニトロベンゼン初濃度: モノマーに対して 2.16 モル% }

NO	モノマー初濃度 (mol/l)	重合時間 (hr.)	重合率 (%)	二重結合 含量 Dobs (mmol/g)	Dobs/* Dcalc	アセトン不溶部 (%)
546	7.52**	21	17.9	5.18	0.737	1.4
547	"	45	24.5	5.03	0.716	1.5
548	"	69	34.4	5.22	0.742	7.4
549	"	93	32.7	5.04	0.716	41.4
550	3.76	21	12.8	4.09	0.582	0.6
551	"	45	23.5	4.09	0.582	30.1
552	"	69	28.0	3.74	0.532	42.9
555	2.50	45	19.1	3.49	0.496	6.3
557	1.50	45	6.8	2.75	0.391	—

* GMAモノマー についての二重結合含量計算値 = 7.03 mmol/g

** 塊状重合

オ4表 トルエン中でのGMAのカチオン重合

$\left\{ \begin{array}{l} 0^{\circ}\text{C. } \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 \text{ 初濃度: モノマーに対して } 1.75 \text{ モル\%} \\ \text{ニトロベンゼン初濃度: モノマーに対して } 2.16 \text{ モル\%} \end{array} \right\}$

NO.	モノマー初濃度 (mol/l)	重合時間 (hr.)	重合率 (%)	二重結合含量 Dobs (mmol/g)	Dobs/Dcalc
571	5.03	20	13.8	6.01	0.855
572	3.76	21	11.3	5.55	0.790
573	2.50	44	7.3	5.25	0.747
574	1.88	46	2.7	4.86	0.692
575	1.50	48	0.3	—	—

オ5表 ニトロメタン中でのGMAのカチオン重合

$\left\{ \begin{array}{l} 0^{\circ}\text{C. } \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 \text{ 初濃度: モノマーに対して } 1.75 \text{ モル\%} \\ \text{ニトロベンゼン初濃度: モノマーに対して } 2.16 \text{ モル\%} \end{array} \right\}$

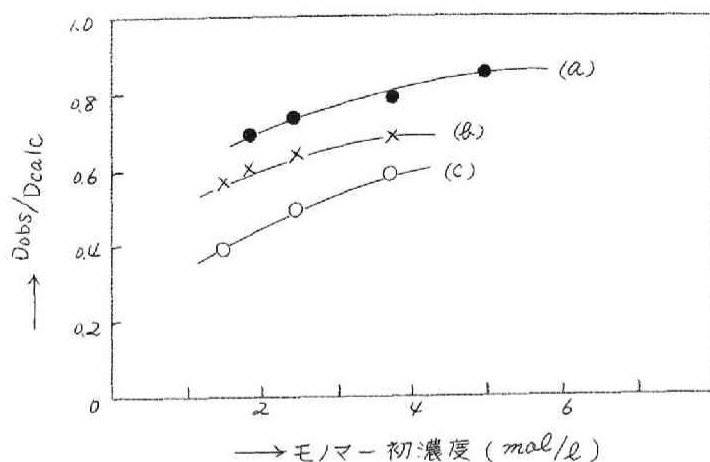
NO.	モノマー初濃度 (mol/l)	重合時間 (hr.)	重合率 (%)	二重結合含量 Dobs (mmol/g)	Dobs/Dcalc
578	3.76	22	23.3	4.81	0.685
579	2.50	45	28.4	4.52	0.644
580	1.88	46	23.3	4.23	0.601
581	1.50	48	16.9	3.94	0.560

(Dobs) はいずれも 重合中に二重結合の消失は起こらないと仮定した計算値 (Dcalc) よりも小さい。この章のはじめに述べたように GMA の $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ による重合では Arbuzova ら⁴⁾ および

大津ら²⁾もポリマーの二重結合含量実測値が理論値よりもかなり小さいことを認めているが、大津らはポリマー乾燥中の二重結合の二次的な消失や、二重結合の測定誤差によるものとみなした。この点に関して、ポリマーを再沈殿後室温で5日間減圧乾燥した後と、さらに7日間室温で放置した後にもルホリン法による二重結合定量を行なったが、両分析値はほとんど完全に一致した。したがって本実験においては二重結合含量の小さいことを測定誤差などによるものと無視し去ることはできない。すでにオ3章でメタクリル酸テトラヒドロフルフルル (TMA) の $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ による開環共重合の場合に、メタクリル酸基の二重結合も重合に関与することを明らかにした。この GMA の重合の場合でも、 D_{obs} が D_{calc} よりも小さいことは、エポキシ環だけでなくメタクリル酸基の二重結合も $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ を用いたカチオン重合に関与することを示すものであろう。

オ3表の塊状重合および塩化メチレン溶液重合の場合にはアセトンなどの有機溶剤に不溶性のポリマーも一部生成し、アセトン不溶部の分率は重合時間とともに急激に増大する。これは、消失した二重結合の一部が橋かけ反応に消費されたことを示すものであろう。しかし、トルエンおよびニトロメタン溶液重合の場合実験した重合時間の範囲内ではアセトン不溶性ポリマーは生成せず、また塊状および塩化メチレン溶液重合の場合でも初期重合物ではアセトン不溶部はきわめて少ないが、そのようなポリマーでも $D_{\text{obs}}/D_{\text{calc}}$ の値が1よりかなり小さい。また後で述べるように、ポリマーの赤外線吸収スペクトルにはエポキシ環にもとづく吸収は認められず、エポキシ環はほとんど存在しないと考えられる。これらの事実は Arbugova らの提出した(1)式のような環化重合機構の可能性を示すものと考えられる。

オ2図に示すように、いずれの溶媒を用いた場合にも、初期重合物の二重結合残存率 $D_{\text{obs}}/D_{\text{calc}}$ はモノマー初濃度の減少とともに減少する。このような傾向はジビニルモノマーなどの環化重



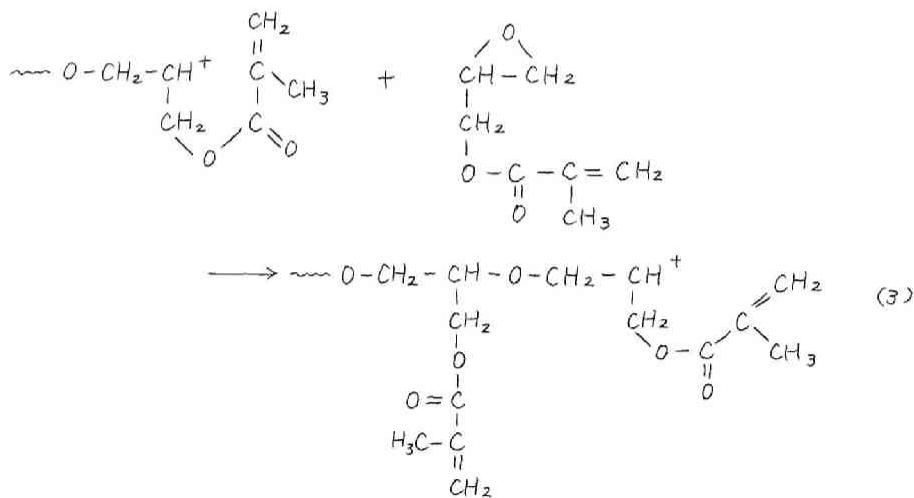
オ2 図 モノマー初濃度と初期重合物の二重結合残存率の関係 (0°C)

(a) トルエン溶液重合 (b) ニトロメタン溶液重合

(c) 塩化メチレン溶液重合

合でも認められるものである。⁸⁾

重合中に失なわれずに残存している二重結合も多量存在することは (1) 式のような環化重合機構とともに、(3) 式のような環化をともなわない生長反応も競争的に起こっていることを示す。オ2 図で D_{obs}/D_{calc} の値の減少程度が重合溶媒によって異なるのは



溶媒の(1)式と(3)式の反応に及ぼす影響が異なるためと考えられる。

3.4 GMA カチオン重合物の性状、その他

カチオン重合で得られたポリマーは、初期重合物ではトルエン、アセトンおよびジオキサンなどの有機溶剤に可溶であるが、塊状および塩化メチレン溶液重合で高重合率で得られたポリマーには有機溶剤に不溶の部分も存在する。塊状重合物は室温で粘度の高い液体であるが、溶液重合でモノマー初濃度を低くするにしたいが、得られたポリマーは軟化温度の比較的高い粉末状固体となる。たとえばポリマー No.555 の軟化温度は $100 \sim 110^{\circ}\text{C}$ であり No.557 では $120 \sim 130^{\circ}\text{C}$ である。

ポリマーの元素分析値は C: 58.7%, H: 7.7% および O: 33.6% であり 理論値 C: 59.1%, H: 7.1% および O: 33.8% とほぼ完全に一致する。

ポリマーの赤外線吸収スペクトルには $1000 \sim 1150 \text{ cm}^{-1}$ の巾広い吸収(S) (鎖状エーテルなど), 1720 cm^{-1} (S) ($\text{C}=\text{O}$), $2850 \sim 2950 \text{ cm}^{-1}$ (S) (CH_2 , CH など), および $3400 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ (m) (OH) などの吸収が顕著であり、また 1640 cm^{-1} (w) ($\text{C}=\text{C}$) も認められるが、850, 910 および 1260 cm^{-1} などのエポキシ環にもとづく吸収は明白ではない。

カチオン重合物を空气中で 120°C に加熱すると約 30 分でゲル化しはじめ、1 時間でガラス状の不溶不融のポリマーになる。AIBN を微量添加するとゲル化時間は短縮される。これはポリマー側鎖のメタクリル酸基の二重結合のラジカル重合(第2段目の重合)にもとづくと考えられる。

4 結 論

GMA モノマーはラジカル開始剤により容易に重合し高重合物

を生成するが、ラウリルメルカプタンの存在により重合度を低下させることが可能である。ラウリルメルカプタンへの 60°C での連鎖移動恒数はほぼ 0.6 である。ラジカル重合物のエポキシ含量は計算値の 85~95% の値であり、ラジカル重合中に一部のエポキシ環が開環することが考えられる。GMA モノマーは $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ によって容易に重合する。初期重合物は有機溶剤に可溶であるが、エポキシ基は存在せず、二重結合も計算値の 40~85% しか残存しないことから環化重合も生じていると推定された。ラジカル重合物およびカチオン重合物はオ2段目のカチオン重合またはラジカル重合により不溶化する。すなわち GMA はオ1段ラジカル重合-オ2段カチオン重合、およびオ1段カチオン重合-オ2段ラジカル重合による段階重合可能なモノマーである。

文 献

- 1) I. A. Arbugova, V. N. Efremova : *Vysokomol. Soed.*, 1, 455 (1959)
- 2) 大津隆行, 後藤国夫, 井本稔 : 高化, 21, 703 (1964)
- 3) 野向央之, 丹羽政三, 江崎為丸 : オ13回高分子学会年次大会, 昭和39年6月5日(京大)
- 4) I. A. Arbugova, V. N. Efremova : *Vysokomol. Soed.*, 2, 1586 (1960); *ibid.*, 5, 948 (1964)
- 5) T. Otsu, S. Aoki, M. Imoto : *J. Polymer Sci.*, B2, 223 (1964)
T. Otsu, K. Goto, S. Aoki, M. Imoto : *Makromol. Chem.*, 71, 150 (1964)
- 6) 日本化学会編 : 「化学便覧」, 1244 (1958) (丸善)

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{ポリメタクリル酸メチル :} \\ \{ [\eta] = 0.96 \times 10^{-4} \times \bar{M}^{0.69} \} \end{array} \right.$$
- 7) J. L. O'Brien, F. Gornoch : *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 4757 (1955)

8) J. Mercier, G. Smets : J. Polymer Sci., 57, 763 (1962)

総 括

カチオン融媒による開環重合可能なエーテル環と、ラジカル重合可能なビニル基を併有する5種の化合物 — アクリル酸テトラヒドロフルフリル (TA)、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル (TMA)、3-クロルメチル-3-アリルオキシメチル-オキセタン (CAO)、アリルグリシジルエーテル (AGE) およびメタクリル酸グリシジル (GMA) — に関して、オ1段ラジカル重合—オ2段カチオン重合、およびオ1段カチオン重合—オ2段ラジカル重合の2種の経路の段階重合について検討した。




オ1章からオ3章まではTAおよびTMA、オ4章からオ6章まではCAO、オ7章およびオ8章ではAGE、またオ9章ではGMAの段階重合について検討したが、それらの結果を総括すると次のようになる。

ラジカル重合開始剤としては過酸化ベンゾイル (BPO) またはアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を、またカチオン融媒としては三フッ化ホウ素エーテラート ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) を用いた。TA、TMA および GMA のオ1段ラジカル重合、および CAO のオ1段カチオン重合はいずれもきわめて容易に進み、高重合度のポリマーが得られた。AGE および CAO のオ1段ラジカル重合は比較的困難であり、低重合度のポリマーが低収率で得られた。AGE および GMA のオ1段カチオン重合はきわめて容易に進むが、得られたポリマーの重合度は低い。TA および TMA のオ1段カチオン重合は、単独重合は困難であったが、他の環状エーテルとの開環共重合は容易であった。なお AGE および CAO に関しても単独重合だけでなく、他のモノマーとのオ1段ラジカル共重合およびオ1段カチオン共重合についても検討した。TA、TMA および GMA のオ1段カチオン重合では、高重合率まで重合を進める

と、一部分有機溶剤に不溶性のポリマーも生成したが、それ以外ではすべてオ1段の重合で可溶性のポリマーが得られた。それらのポリマーはいずれもオ2段目の重合で不溶化した。したがって TA, TMA, CAO, AGE および GMA はいずれもオ1段ラジカル重合—オ2段カチオン重合、およびオ1段カチオン重合—オ2段ラジカル重合の経路による段階重合可能なモノマーであることがわかった。

オ1段のラジカル重合の場合、主としてビニル重合が、またオ1段のカチオン重合では主としてエーテル環の開環重合が起こるがそれらが選択的に起こるとは限らず、カチオン重合の際にビニル基の一部が消失することもあり、またラジカル重合の際にエーテル環の一部が消失する場合もあることが明らかになった。その点に關しての結果をオ1表に総括する。CAO のラジカル重合(オ4章)あるいは CAO および AGE のカチオン重合(オ6章およびオ8章)では、それぞれオキセタン環あるいはアリル基の關与しない選択的なビニル重合あるいは開環重合が可能である

オ1表 オ1段目の重合における選択重合性

重合 モノマー	ラジカル重合 (AIBNまたはBPO) (ビニル重合)	カチオン重合($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) (開環重合)
TA	——	C=C 50~80% 消失
TMA	——	C=C 40~70% 消失
CAO	 消失なし	C=C 消失なし
AGE	 10~30% 消失	C=C 消失なし
GMA	 5~15% 消失	C=C 15~60% 消失

ことが確認された。しかし、TA TMA およびGMAのカチオン重合（オ3章およびオ9章）ではアクリル酸基またはメタクリル酸基の二重結合も重合に関与し、またAGE およびGMA のラジカル重合（オ7章およびオ9章）ではエポキシ環も重合中に少し失なわれることが明らかになった。なお、TA およびTMA のラジカル重合（オ1章およびオ2章）においてのテトラヒドロフラン環の挙動については、その定量が困難であり、検討できなかった。*electron rich* な二重結合であるアリル二重結合 ($e = -0.9 \sim -1.4$) がこれらのカチオン重合に関与せず、一方、*electron deficient* な二重結合であり、従来カチオン重合が困難であるとされているアクリル酸基またはメタクリル酸基の二重結合 ($e = +0.2 \sim +0.6$) がこれらのカチオン重合に関与することは興味ある事実である。なお、TA, TMA およびGMA のカチオン重合（オ3章およびオ9章）では、エーテル環のほかに二重結合も重合に関与して、しかも可溶性のポリマーが得られた事実などから環化重合機構が推定された。

オ1段目の重合で得られたポリマーの側鎖のビニル基あるいはエーテル環の重合性（オ2段目の重合性）を定量的に測定する実験は、オ2段目の重合がポリマーのゲル化をともなうため、比較的困難であった。しかし、AGE ラジカル重合物の側鎖のエポキシ環 および、CAO およびAGE 開環重合物の側鎖のアリル基の重合性については比較的詳細な検討を行なった。（オ7章、オ6章およびオ8章）。それらの結果から、ポリマー側鎖のエポキシ環あるいはアリル二重結合はモノマー中のそれらと比較して重合性は劣らず、特にAGE ラジカル重合物側鎖のエポキシ環は、ポリマー鎖で結びつけられているために、モノマー中のエポキシ環と比較して 比較的低濃度の溶液中での重合性がより良好であることがわかった。その他の場合では、定量的な検討はできなかったが、ポリマー側鎖のエーテル環またはビニル基が良好な重合性をもつことが推定された。しかしTMA ラジカル重合物のオ2段目

のカチオン重合をフィルム状で行なった場合（オ2章）および、GMA ラジカル重合物のオ2段のカチオン重合（オ9章）など、オ2段目の重合を溶液中で行なっても、生成するポリマーの溶解性（膨潤性）がきわめて不良である場合などでは、オ2段目の重合が円滑に進行しないことがわかった。

以上 エーテル環とビニル基を併有する5種のモノマーのラジカル重合およびカチオン重合を利用した段階重合に関して検討を加え、それらのオ1段の重合反応およびオ2段の重合反応について若干の知見を得た。これらのモノマーの中には AGE や TA など、最近工業的にも利用されはじめた化合物もあり、また段階重合が可能と考えられるモノマーはまだ数多くあり、それらの段階重合に関する研究は今後も続けられるであろう。それにより、学術的にも実用的にも意味のある新しい高分子が多数合成されるものと期待される。

報 文

本論文の大部分は学会において講演し、あるいは雑誌に発表ないし投稿中である。

オ1章 高化, 20, 481 (1963)

オ2章 高化, 21, 295 (1964)

オ3章 高化, 22, 69 (1965)

オ4章 高化, 23, 172 (1966)

オ5章 高化, 23, 234 (1966)

オ6章 高化, 投稿中

オ7章 国際高分子化学シンポジウム
(1966, 東京-京都) にて発表

オ8章 国際高分子化学シンポジウム
(1966, 東京-京都) にて発表

(オ7章, オ8章およびオ9章も高化投稿の予定)

後 記

本研究は京都大学大学院工学研究科に在学中に行なったものであり、終始御懇篤な御指導をいただいた京都大学教授桜田一郎先生ならびに同志社大学教授野間央之先生に厚く御礼申し上げます。

また、この研究に終始御鞭撻と御助力をいただいた高分子化学工業株式会社研究所四十宮龍徳博士ならびに同志社大学工学部丹羽政三氏に深く感謝致します。

最後に、種々御討論、御厚情をいただいた桜田研究室の諸先輩ならびに学友諸兄に厚く御礼申し上げます。

